

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

RODRIGO DUARTE SILVA

**SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
DE POLI(ACRILATO DE N-BUTILA-CO-METACRILATO DE METILA)
P(BA-CO-MMA) E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) POR
MEIO DA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
UNICAMP para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Campinas, Dezembro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Si38s Silva, Rodrigo Duarte
Síntese de nanocompósitos poliméricos de poli(acrilato de n-butila-co-metacrilato de metila) P(BA-co-MMA) e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) por meio da técnica de polimerização em miniemulsão / Rodrigo Duarte Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. Polimerização. 3. Hidróxidos. 4. Sólidos lamelares. 5. Nanoemulsão. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis of polymeric nanocomposites of poly(n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate) P(BA-co-MMA) and Layered Double Hydroxides (LDH) through miniemulsion polymerization

Palavras-chave em Inglês: Nanocomposites, Polymerization, Hydroxides, Solid lamellar, Nanoemulsão

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Amilton Martins dos Santos, Paula Sbaite Duarte dos Santos

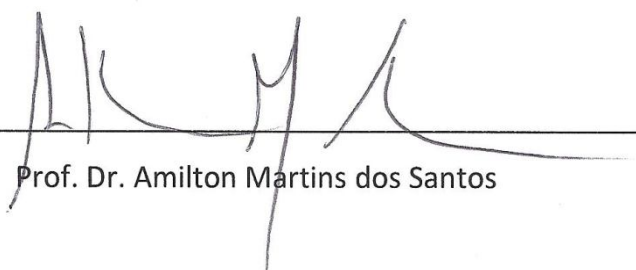
Data da defesa: 12/12/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Rodrigo Duarte Silva e aprovada em
12 de Dezembro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

A handwritten signature in blue ink, reading "Liliane Lona", written over a horizontal line.

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona – Orientadora

A handwritten signature in black ink, reading "Amilton Martins dos Santos", written over a horizontal line.

Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

A handwritten signature in blue ink, reading "Paula Sbaite Duarte dos Santos", written over a horizontal line.

Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO RODRIGO DUARTE SILVA, ORIENTADO PELA
PROFA. DRA. LILIANE MARIA FERRARESO LONA

A handwritten signature in blue ink, reading "Liliane Lona", is positioned above a horizontal line.

Assinatura da Orientadora

CAMPINAS, DEZEMBRO DE 2011

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus que me concedeu essa oportunidade e me guiou até aqui. Sempre fiel, Ele esteve comigo durante todo o tempo, abençoando-me, protegendo-me e ajudando-me a superar todos os obstáculos que eu encontrei. Sem Ele, eu não teria chegado até aqui. Obrigado SENHOR.

Agradeço à minha querida orientadora, a Profa. Dra. Liliane M. F. Lona, por ter me dado a oportunidade de realizar esse trabalho de pesquisa, por seu imenso apoio desde o início, pela liberdade de trabalhar que me concedeu e pela confiança em mim depositada.

Agradeço ao Prof. Dr. Marc A. Dubé da Universidade de Ottawa (Canadá) por ter me recebido em seu laboratório durante um estágio de pesquisa e ter me tratado como um de seus orientados, disponibilizando toda a infraestrutura de seu laboratório para que eu realizasse meus experimentos.

Estendo meus agradecimentos às demais instituições e pessoas que também foram importantes ao longo desse projeto:

Ao CNPQ, à FAPESP e ao *NSERC* (Conselho de Pesquisa em Ciências Naturais e Engenharia do Canadá) pelo suporte financeiro ao projeto; e ao *CBIE* (Escritório Canadense de Educação Internacional) pela bolsa de intercâmbio do Programa Futuros Líderes nas Américas (*ELAP*) que me concedeu.

À empresa AkzoNobel que me doou amostras de HDLs e ao Álvaro L. Giardini que se empenhou em consegui-las.

Aos amigos que encontrei no laboratório, com os quais pude sempre contar: Caroline R. P. Malère, Francini G. Manzato, José Costa M. Neto e Sheila Contant.

Aos colegas canadenses que foram muito solícitos comigo: Michele Hastie, Somaieh Salehpour e Gabriela Fonseca.

À Gírlene Otaviano, funcionária da FEQ, pelos inúmeros favores prestados, sempre com bom humor.

A todos os meus amigos e finalmente, mas não menos importantes, aos meus familiares: meu irmão Júnior, minha cunhada Elaine e meu pai João Duarte Campos.

Só sei que nada sei.

Atribuído a Sócrates - Platão, Apologia de Sócrates.

Ora, a fé é a certeza de coisas que se esperam, a convicção de fatos que se não vêem.

Autor desconhecido, Epístola aos Hebreus (Bíblia Sagrada), cap. 11, vs.1.

Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda ciência; ainda que eu tenha tamanha fé capaz de transportar montanhas, se não tiver amor, nada serei.

Paulo, Primeira Epístola de Paulo aos Coríntios (Bíblia Sagrada), cap. 13, vs. 2.

RESUMO

SILVA, R. D. **Síntese de nanocompósitos poliméricos de poli(acrilato de n-butila-co-metacrilato de metila) P(BA-co-MMA) e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) por meio da técnica de polimerização em miniemulsão.** Dissertação de Mestrado. Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanocompósitos poliméricos (NCPs) contendo Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) por meio da técnica de polimerização em miniemulsão. O copolímero poli(acrilato de n-butila-co-metacrilato de metila) P(BA-co-MMA) foi escolhido como matriz dos NCPs devido à sua importância comercial na formulação de adesivos sensíveis à pressão (PSA). Os HDLs organicamente modificados disponíveis comercialmente Perkalite F100S, Perkalite A100 e Perkalite AF50 foram usados como agentes de reforço dos nanocompósitos. A metodologia utilizada foi semelhante a metodologia utilizada para produção de NCPs contendo argilas catiônicas pela polimerização em miniemulsão, na qual a carga mineral é adicionada à fase orgânica antes da produção das miniemulsões. Os látices obtidos foram caracterizados por: Difração de Raios-X (DRX), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Palavras-chave: nanocompósitos, polimerização em miniemulsão, hidróxidos duplos lamelares, HDLs.

ABSTRACT

SILVA, R. D. **Synthesis of polymeric nanocomposites of poly(n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate) P(BA-co-MMA) and Layered Double Hydroxides (LDH) through miniemulsion polymerization.** Master's thesis. School of Chemical Engineering, University of Campinas, Campinas, 2011.

The aim of this work was the synthesis of polymeric nanocomposites (PNCs) filled with Layered Double Hydroxides (LDHs) through miniemulsion polymerization. The copolymer poly(n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate) P(BA-co-MMA) was chosen to form the matrix because it is a commercially important component in the formulation of pressure sensitive adhesives (PSA). The commercial available organically modified LDHs Perkalite F100S, Perkalite A100 and Perkalite AF50 were used as fillers. The methodology used was similar to the one used to produce PNCs filled with cationic clays through miniemulsion polymerization, where the inorganic charge is added to the organic phase before the preparation of the miniemulsion. The latexes prepared were characterized by: X-Ray Diffraction (XDR), Dynamic Light Scattering (DLS), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TG) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

Keywords: nanocomposites, miniemulsion polymerization, layered double hydroxides, LDHs.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	xv
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	3
1.2.1. NCPs reforçados com argilas produzidos por meio de polimerização em miniemulsão	11
1.3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	14
1.3.1. Métodos de síntese	17
1.3.2. NCPs reforçados com HDLs produzidos <i>in situ</i>	18
2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Materiais	24
3.2. Preparo e polimerização das miniemulsões	24
3.3. Caracterização	26
3.3.1. Conversão global por gravimetria	26
3.3.2. Diâmetro médio de gotas (Dg) e de partículas (Dp)	27
3.3.3. Difração de raios-x (DRX)	28
3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	29
3.3.5. Análise termogravimétrica (TG)	29
3.3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1. Estabilização das miniemulsões	31
4.1.1. Preparação e polimerização das miniemulsões estabilizadas com CTAB ...	31

4.1.2.	Preparação de miniemulsões estabilizadas com Triton, SDS e Triton/SDS	34
4.2.	Síntese dos nanocompósitos de P(BA-co-MMA)/HDL.....	40
4.2.1.	Influência do HDL na preparação das miniemulsões.....	40
4.2.2.	Influência do HDL na cinética das polimerizações.....	43
4.2.3.	Influência do HDL no pH do meio reacional e estabilidade dos látices	47
4.2.4.	Morfologia dos nanocompósitos.....	49
4.2.5.	Propriedades térmicas dos nanocompósitos	56
5.	CONCLUSÕES	59
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estratégias de síntese de nanocompósitos: (a) mistura simples dos componentes; (b) preparação de nanopartículas <i>in situ</i> e (c) polimerização da matriz polimérica <i>in situ</i> (adaptado de ESTEVES et al., 2004).	2
Figura 2- Esquema dos processos de desestabilização de uma emulsão (adaptado de TADROS, 2005).	5
Figura 3- Estrutura dos HDLs (adaptado de ULTRACKI et. al, 2007).	15
Figura 4 - Estrutura de ácidos presentes na composição do breu: (a) ácido abiético, (b) ácido levopimárico, (c) ácido palústrico, (d) ácido neoabiético (adaptado de CARVALHO, 2007).	30
Figura 5 – Perfil da conversão da polimerização da miniemulsão estabilizada com 1 pcm de CTAB, iniciada com 0,35 pcm de AAPH.	32
Figura 6 – Evolução do Dp e do PDI ao longo da reação iniciada com 0,35 pcm de AAPH.	32
Figura 7 – Comparação de PSDs da miniemulsão estabilizada com 1 pcm de CTAB e do látex após polimerização com 0,35 pcm de AAPH.	33
Figura 8 – Miniemulsão estabilizada com 1 pcm de CTAB, contendo 1 pcm de Perkalite F100S, após o preparo.	34
Figura 9 – Tubo contendo miniemulsão estabilizada com 9,41 pcm de Triton após centrifugação (10 min, 10000 rpm).	35
Figura 10 – PSDs dos látices preparados com 9,41 pcm de Triton: (a) NTPB0 - látex branco, (b) NTPF1 - látex nanocompósito com 1 pcm de Perkalite F100S, preparado com APS, (c) NTZF1 - látex nanocompósito com 1 pcm de Perkalite F100S, preparado com 1 pcm de AIBN.	36
Figura 11 – Amostra retirada aos 10 min durante experimento utilizando 3 pcm de Perkalite F100S.	37
Figura 12 – PSD da miniemulsão estabilizada com 2 pcm de SDS, contendo 1 pcm de Perkalite F100S.	39

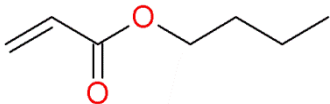
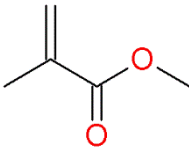
Figura 13 – PSD da miniemulsão estabilizada com 9,4 pcm de Triton e 1 pcm de SDS, contendo 1 pcm de Perkalite F100S.	39
Figura 14 – PSDs das miniemulsões e látices produzidos nos experimentos: (a) NTSPB0, (b) NTSPF1, (c) NTSPA1, (d) NTSPM1, (e) NTSZA1.....	41
Figura 15 – Perfil de conversão das polimerizações iniciadas com APS.....	43
Figura 16 – Efeito da quantidade de HDL na cinética da reação iniciada com APS.	44
Figura 17 – Evolução do Dp durante as reações iniciadas com APS.....	45
Figura 18 – Evolução do pH com o tempo.	47
Figura 19 – Tubos vazios após centrifugação do látex branco (a) e de um látex nanocompósito (b).....	48
Figura 20 – Difratogramas dos HDLs utilizados.	50
Figura 21 – Difratogramas dos nanocompósitos produzidos.	50
Figura 22 – Micrografia do látex NTSPF1.	51
Figura 23 – Micrografia do látex NTSPF1.	52
Figura 24 – Micrografia do látex NTSPF1.	52
Figura 25 – Micrografia do látex NTSPA1.....	53
Figura 26 – Micrografia do látex NTSPM1.....	53
Figura 27 – Micrografia do látex NTSPM1.....	54
Figura 28 – Micrografia do látex NTSPM1.....	54
Figura 29 – Micrografias do látex NTSZA1	55
Figura 30 – Micrografias do látex NTSZA1	55
Figura 31 – Curvas DSC dos nanocompósitos sintetizados.....	56
Figura 32 – Curvas TG dos nanocompósitos sintetizados.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

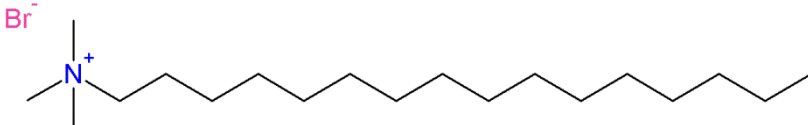
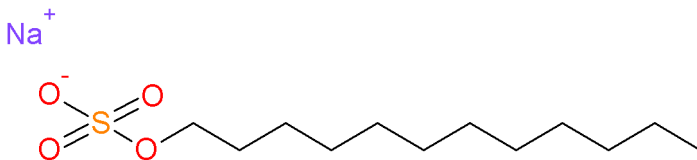
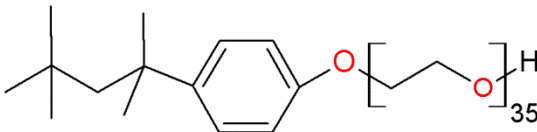
Tabela 1 - Receita usada na preparação de miniemulsões estabilizadas com Triton e SDS.	25
Tabela 2 - Experimentos para síntese de NCPs e condições adotadas.....	26
Tabela 3 - Comparação das miniemulsões e dos látices.....	42
Tabela 4 - Dp e PDI finais dos látices.	46
Tabela 5 - Testes de sedimentação em centrífuga (30 min a 6600 rpm).	49
Tabela 6 - T _g e T _{fusão} dos nanocompósitos sintetizados.....	57
Tabela 7 - Temperaturas de degradação térmica dos nanocompósitos	58

LISTA DE ESTRUTURAS QUÍMICAS

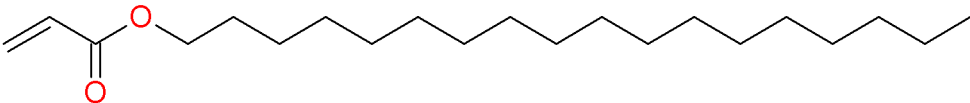
MONÔMEROS

Acrilato de butila	$C_7H_{12}O_2$	Metacrilato de metila	$C_5H_8O_2$
			

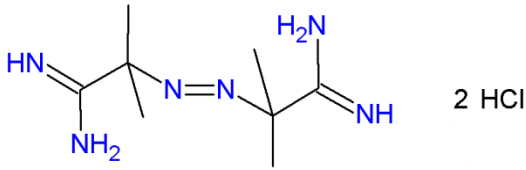
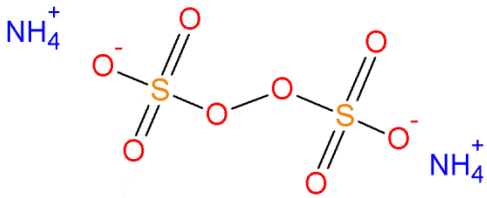
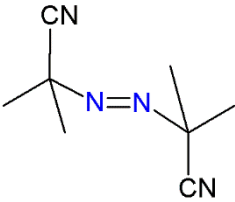
SURFACTANTES

Brometo de hexadecil trimetil amônio	$C_{19}H_{42}BrN$
	
Dodecil sulfato de sódio	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
	
Triton x-405	
	

COESTABILISADOR

Acrilato de octadecila	$C_{21}H_{40}O_2$
	

INICIADORES

<p>2,2'-azobis (2-amidinopropano) dihidrocloreto</p> <p>Sinônimos: AAPH, AIBA, V 50</p>	<p>$C_8H_{18}N_6 \cdot 2HCl$</p>
	
<p>Persulfato de amônio</p>	<p>$(NH_4)_2S_2O_8$</p>
	
<p>Azobisisobutironitrila</p> <p>Sinônimos: Vazo 64, AIBN</p>	<p>$C_8H_{12}N_4$</p>
	

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AAPH – 2,2'-azobis (2-amidinopropano) dihidrocloreto

AIBN – Azobisisobutironitrila

APS – persulfato de amônio

BA – acrilato de n-butila

CTAB – brometo de hexadecil trimetil amônio

CTAC – cloreto de hexadecil trimetil amônio

Dg – diâmetro médio das gotas da miniemulsão

DLS – espalhamento dinâmico de luz

Dp – diâmetro médio das partículas do látex

DRX – difração de raios-X

DS – dodecil sulfato

DSD – calorimetria exploratória diferencial

HD – hexadecano

HDLs – hidróxidos duplos lamelares

HDL-NCPs – nanocompósitos poliméricos contendo hidróxidos duplos lamelares

HEMA – 2-hidroxietil metacrilato

KPS – persulfato de potássio

LG – lauroil glutamato de sódio

LPT – Laponita

M²⁺ - cátion divalente

M³⁺ - cátion trivalente

MCPT – método da coprecipitação (síntese de HDLs)

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MgAl-HDL – HDL cujas lamelas são formadas por íons Mg^{2+} e Al^{3+}

MMA – metacrilato de metila

MMT - montmorilonita

NCPs – nanocompósitos poliméricos

NTSPA1 – experimento no qual o sistema foi estabilizado com Triton/SDS, cuja reação foi iniciada com APS (persulfato) e que continha 1 pcm de Perkalite A100.

NTSPA2 – experimento no qual o sistema foi estabilizado com Triton/SDS, cuja reação foi iniciada com APS (persulfato) e que continha 2 pcm de Perkalite A100.

NTSPB0 – experimento (branco) no qual o sistema foi estabilizado com Triton/SDS, cuja reação foi iniciada com persulfato (APS) e que não continha HDL.

NTSPF1 – experimento no qual o sistema foi estabilizado com Triton/SDS, cuja reação foi iniciada com persulfato (APS) e que continha 1 pcm de Perkalite F100S.

NTSPM1 – experimento no qual o sistema foi estabilizado com Triton/SDS, cuja reação foi iniciada com persulfato (APS) e que continha 1 pcm de Perkalite AF50.

NTSZA1 – experimento no qual o sistema foi estabilizado com Triton/SDS, cuja reação foi iniciada com um azocomposto (AIBN) e que continha 1 pcm de Perkalite A100.

ODA – acrilato de octadecila

OMMT – Montmorilonita organicamente modificada

PBA – poli(acrilato de n-butila)

P(BA-co-AA) – poli(acrilato de n-butila-co-ácido acrílico)

P(BA-co-MMA) – poli(acrilato de n-butila-co-metacrilato de metila)

pcm – partes por centena de monômeros

PDI – índice de polidispersidade

PLA – poli(lauril acrilato)

PMMA – poli(metacrilato de metila)

P(MMA-co-BA) – poli(metacrilato de metila-co-acrilato de n-butila)

POE – poli(óxido de etileno)

PS – poliestireno

PSA – adesivos sensíveis à pressão

P(S-co-BA) – poli(estireno-co-acrilato de n-butila)

SDS – dodecil sulfato de sódio

SFEP – polimerização em emulsão livre de surfactante

SPT – Saponita

Td-10 – temperatura na qual ocorreu 10% de perda de massa na análise termogravimétrica

Td-50 – temperatura na qual ocorreu 50% de perda de massa na análise termogravimétrica

T_{fusão} – temperatura de fusão

Tg – temperatura de transição vítrea

TG – análise termogravimétrica

UD – 10-undecanoato

ZnAl-HDL – HDL cujas lamelas são formadas por íons Zn²⁺ e Al³⁺

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma das áreas de pesquisa que mais se desenvolvem atualmente. Ela abrange todas as disciplinas técnicas, incluindo a ciência e tecnologia de polímeros e, mesmo nesse campo, as pesquisas abrangem uma vasta gama de tópicos como partículas em miniemulsão e nanocompósitos poliméricos (NCPs) (PAUL; ROBENSON, 2008). Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (ESTEVES et al., 2004).

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica, ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e, por isso, uma melhoria das propriedades físicas do compósito, que depende da homogeneidade do material (ESTEVES et al., 2004). Quando materiais lamelares como argilas são empregadas como cargas, para a maioria das finalidades, a esfoliação completa das lamelas, ou seja, a separação das camadas entre si e sua dispersão na matriz polimérica, é o objetivo desejado do processo de síntese dos nanocompósitos. A incorporação de partículas em escala nanométrica pode levar a uma miríade de possibilidades de aplicações, nas quais a incorporação de partículas análogas em escala maior não proporcionaria o perfil de propriedades desejado para a utilização (PAUL; ROBENSON, 2008).

Os métodos utilizados para a síntese de NCPs podem ser classificados segundo três estratégias principais: a mistura simples dos componentes; a síntese das nanopartículas *in situ* e a polimerização da matriz *in situ* (ESTEVES et al., 2004), de acordo com o que pode ser observado na Figura 1.

Na síntese de nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma expedita e econômica de preparar materiais híbridos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização *in situ*, ou alternativamente, a síntese das cargas *in situ*, permitem um controle em escala molecular sobre esses aspectos, tendo por isso vindo a ganhar um papel de destaque nesta área. Eles permitem ainda obter uma boa dispersão das cargas, originando nanocompósitos homogêneos de fácil processamento e baixo custo de produção (ESTEVES et al., 2004).

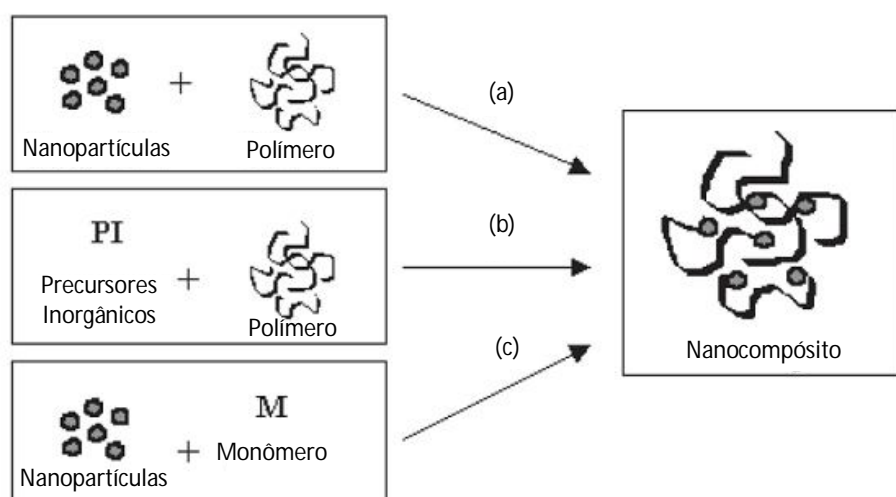


Figura 1- Estratégias de síntese de nanocompósitos: (a) mistura simples dos componentes; (b) preparação de nanopartículas *in situ* e (c) polimerização da matriz polimérica *in situ* (adaptado de ESTEVES et al., 2004).

Dentre as várias técnicas utilizadas para produção de NCPs *in situ*, a polimerização em miniemulsão vem sendo cada vez mais usada. Nanopartículas inorgânicas como sílica, argilas, dióxido de titânio dentre outras, podem ser inseridas dentro do polímero ou na superfície de partículas poliméricas via polimerização em miniemulsão para formar NCPs com diferentes morfologias (LANDFESTER, 2009; HU et al., 2011).

1.2. POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Miniemulsões são classicamente definidas como dispersões aquosas relativamente estáveis de gotas de óleo com dimensões entre 50 e 500 nm. Elas são preparadas quando o sistema que contém essencialmente água, óleo, surfactante e coestabilizante, é submetido a um forte campo de cisalhamento. Normalmente, as miniemulsões não constituem um produto final, mas um intermediário para se chegar a esse produto. Quando monômero é usado para formar a fase oleosa, a polimerização via radical livre pode ser posteriormente realizada pela adição de um iniciador para a produção de látices sintéticos estáveis (SUDOL; EL-AASSER, 1997; EL-AASSER, SUDOL, 2004). A área interfacial nesses sistemas é bastante grande e a maioria das moléculas de surfactante está adsorvida na superfície das gotas. Poucas moléculas estão disponíveis na forma de micelas ou estão livres para estabilizar partículas formadas na fase contínua (nucleação homogênea). A entrada de radicais primários ou oligoméricos dentro das gotas de monômero (nucleação das partículas) se torna então o mecanismo principal da polimerização (SCHORK et al., 2005). Ao contrário, na polimerização em emulsão convencional, o locus principal da polimerização são as micelas intumescidas de monômero (nucleação micelar) que estão presentes em uma quantidade bastante superior às gotas de monômero e, por isso, possuem uma probabilidade maior de capturarem os radicais presentes na fase aquosa. Neste último caso, as gotas agem apenas como reservatórios de monômeros (HERK, 2005).

As questões mais importantes na preparação de miniemulsões monoméricas são a formulação e o método de preparação (ASUA, 2002). Miniemulsões, que podem ser consideradas (macro) emulsões contendo gotas bastante pequenas (BECHER, 2001), são sistemas termodinamicamente instáveis e, conseqüentemente, são dependentes da forma como são preparados e suscetíveis a modificações com o passar do tempo, diferentemente das chamadas microemulsões (TAUER, 2001). Entretanto, emulsões podem ser preparadas de forma que suas estruturas permaneçam inalteradas por longos períodos de tempo. Nesse caso, as emulsões são ditas cineticamente estáveis. Quando

apenas o termo “estável” se refere às emulsões, está implícito que se trata de estabilidade cinética.

Como nas miniemulsões o diâmetro das gotas é bem menor do que o diâmetro das gotas em uma emulsão convencional, é necessário o uso de equipamentos para suprir a quantidade de trabalho necessária à formação da nova interface. Os equipamentos mais importantes comercialmente disponíveis para essa finalidade são o sistema rotor-estator, os processadores ultrassônicos (sonificadores) e os homogeneizadores de alta pressão. Durante a emulsificação, acontecem dois processos: primeiramente ocorre a deformação e o rompimento das gotas, o que aumenta a área interfacial da emulsão; em seguida, a interface recém-formada é estabilizada por meio da adsorção de surfactantes (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002).

Independentemente de como a homogeneização é realizada, o diâmetro médio das gotas (D_g) diminui significativamente no início do processo e, em seguida, evolui assintoticamente para um valor constante, que é função do sistema usado para garantir estabilidade (surfactante e coestabilizante) e da energia adicionada durante a homogeneização. No começo da homogeneização, a polidispersidade das gotas ainda é alta, mas por meio dos processos constantes de fusão e fissão, a polidispersidade diminui até a miniemulsão atingir um estado estacionário. Uma adição de energia posterior leva a uma redução da polidispersidade das gotas (ASUA, 2002; LANDFESTER et al. 2004; OUZINEB et al., 2006; KERMABON-AVON et al. 2008; LÓPEZ et al., 2008).

Os sonificadores produzem ondas de ultrassom que, ao se propagarem, fazem as moléculas oscilar sobre a sua posição principal. Durante o ciclo de compressão, a distância média entre as moléculas diminui, enquanto que durante o ciclo de rarefação a distância aumenta. A rarefação produz uma pressão negativa, que pode causar a formação de vazios ou cavidades (bolhas de cavitação), que podem crescer em tamanho. No ciclo de compressão posterior da onda, as bolhas são forçadas a se contraírem, podendo até mesmo desaparecer totalmente. As ondas de choque originadas pelo colapso total das bolhas causam o rompimento das gotas de monômero circundantes (ASUA, 2002; LÓPEZ et al., 2008). O estado estacionário do tamanho das gotas é atingido mais rápido para

monômeros hidrofóbicos e em grandes amplitudes de sonificação (LANDFESTER et al., 2004).

A estabilidade das miniemulsões após seu preparo é bastante importante porque o sucesso da polimerização em miniemulsão depende da nucleação das gotas de monômero e, por isso, elas devem ser preservadas. Sendo assim, deve-se preocupar com a estabilidade da miniemulsão durante o tempo decorrido entre a preparação e a polimerização, assim como durante o processo de polimerização. Uma vez formadas e não polimerizadas, as miniemulsões monoméricas podem degradar-se por causa da coalescência e por difusão do monômero e do coestabilizante, o que pode levar a sedimentação ou *creaming* (ASUA, 2002).

Os vários processos de desestabilização que uma emulsão pode sofrer são mostrados na Figura 2.

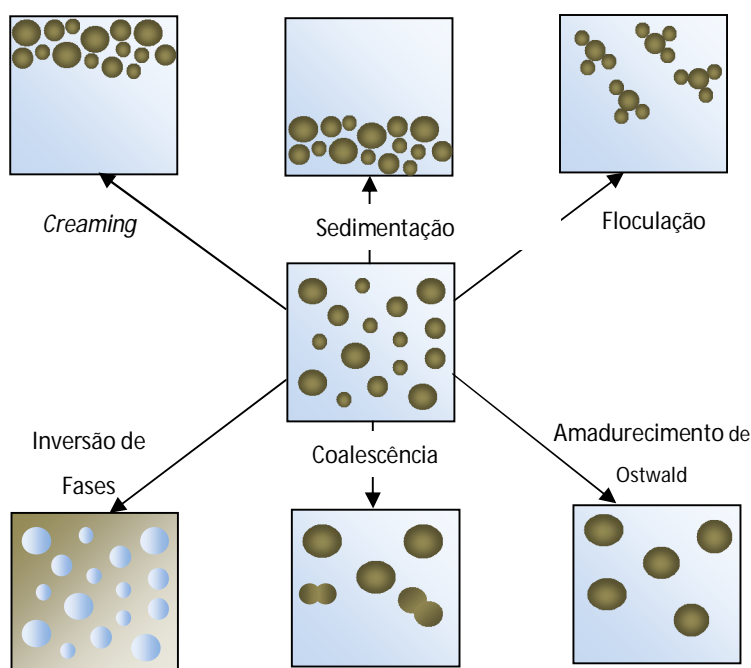


Figura 2- Esquema dos processos de desestabilização de uma emulsão (adaptado de TADROS, 2005).

Creaming ou sedimentação ocorrem devido à diferença de densidade entre as fases. A floculação ocorre quando as gotas estão próximas o suficiente para que as forças atrativas

se tornem predominantes, mas ainda é um processo que, assim como o *creaming* ou a sedimentação, pode ser revertido quando uma quantidade adequada de energia é fornecida ao sistema. A inversão de fases acontece quando a fase contínua se torna a fase dispersa e vice-versa, processo observado quando fatores que alteram o caráter hidrofílico ou hidrofóbico do surfactante são alterados como, por exemplo, um sistema estabilizado com surfactantes não iônicos do tipo poli(óxido de etileno) (POE) que sofre alterações de temperatura (TAUER, 2001). Miniemulsões não sofrem *creaming* ou sedimentam diretamente porque o movimento Browniano é maior do que os efeitos de gravidade sobre partículas menores do que 1 µm (ROSEN, 2004). Entretanto, elas precisam ser estabilizadas contra o amadurecimento de Ostwald e a coalescência, assim como as partículas de látex devem ser estabilizadas contra a coagulação, processos que resultam em uma permanente desestabilização (TAUER, 2001; ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; SCHORK, 2005).

O amadurecimento de Ostwald, ou degradação difusional, é uma consequência direta da polidispersidade da distribuição de tamanho de gotas (TAUER, 2001). Uma descrição matemática rigorosa desse fenômeno pode ser encontrada no trabalho de Webster e Cates (1998). O potencial químico da fase dispersa em uma emulsão é expresso pela equação:

$$\mu_d = \mu_b + \frac{2\sigma v_b}{R} \quad 1$$

Na qual μ_b é o potencial químico do líquido da fase dispersa, v_b é o volume de uma única molécula, σ é a tensão interfacial e R é o raio da gota. Uma parte da espécie da fase dispersa está dissolvida na fase contínua em uma concentração C . O potencial químico dessa molécula é:

$$\mu_C = \mu_{C0} + k_B T \ln C \quad 2$$

Na qual μ_{c0} é um valor de referência, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. No equilíbrio, $\mu_d = \mu_c$ e na superfície da gota, a concentração $C(R)$ é expressa por:

$$k_B \ln(C(R)) = \frac{2\sigma v_b}{R} + k_B \ln(C(\infty)) \quad 3$$

com $k_B \ln(C(\infty)) = \mu_b - \mu_{c0}$, na qual $C(\infty)$ é a solubilidade do constituinte das gotas no meio contínuo.

Uma conclusão importante que pode ser retirada da equação 3 é que, quanto menor a gota, maior a $C(R)$. Quando R tende a infinito, $C(R)$ se iguala a $C(\infty)$. Isto significa que espécies menores têm a tendência de se dissolverem enquanto que as espécies maiores tendem a crescer pela incorporação da matéria liberada pelas menores. Para que o amadurecimento de Ostwald aconteça, não é necessário que haja contato entre duas gotas, mas é necessário que a espécie constituinte das gotas tenha uma certa solubilidade em água (TAUER, 2001).

Quando uma terceira espécie que é totalmente imiscível na fase contínua está presente dentro das gotas, um termo adicional que fisicamente corresponde à pressão osmótica dessa fase *aprisionada* contribui com o potencial químico da fase dispersa:

$$\Delta\mu = \left[\frac{2\sigma}{R} - \frac{\eta k_B T}{(\frac{4\pi}{3})R^3} \right] v_b \quad 4$$

com $\Delta\mu = \mu_d - \mu_b$, na qual η é o número de moléculas presas dentro das gotas. Então, a pressão osmótica da espécie presa (segundo termo entre colchetes) compete diretamente com a pressão de Laplace (primeiro termo). Para que uma emulsão seja estável, a pressão osmótica, a qual inibe a degradação difusional, deve ser maior do que a pressão de Laplace que é a força motriz desse processo (WEBSTER; CATES, 1998; ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

Nas receitas de miniemulsão, a função de contrabalancear a pressão de Laplace é desempenhada pelo chamado coestabilizante. Hexadecano e álcool cetílico foram os primeiros a serem usados em receitas para polimerização em miniemulsão. Entretanto, esses coestabilizantes permanecem nas partículas poliméricas e podem afetar as propriedades do polímero (ASUA, 2002; SHORK et al. 2005). Este efeito negativo pode ser minimizado pela incorporação do coestabilizante na matriz polimérica por meio de ligações covalentes usando-se, por exemplo, monômeros insolúveis em água como o metacrilato de dodecila (CHERN; LIOU, 1998), o metacrilato de octadecila (CHERN; LIOU, 1998; JOVANOVIĆ; DUBÉ, 2004b; LIN et al. 2010) e o acrilato de octadecila (ODA) (OUZINEB et al. 2004; EL-JABY et al., 2007; FONSECA et al., 2008, 2010b, 2010c).

Além da difusão molecular da fase dispersa, a desestabilização de miniemulsões também pode ocorrer devido à coalescência entre gotas. Esse problema é geralmente resolvido por meio da adição de surfactantes adequados que proporcionam estabilização estérica ou eletrostática às gotas (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

Surfactantes são compostos anfifílicos (possuem uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica), que adsorvem em superfícies e interfaces, e que tendem a formar agregados quando em solução, as chamadas micelas (HOLMBERG et al., 2003). Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, os surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos (possuem ambas as cargas positiva e negativa) e não-iônicos (ROSEN, 2004). A maior parte dos trabalhos envolvendo miniemulsões utiliza surfactantes aniônicos como o dodecil sulfato de sódio (SDS) (LANDFESTER et al., 1999a; 2004; ANDERSON et al., 2003). Surfactantes aniônicos também são usados (DO AMARAL; ASUA, 2004), bem como a mistura de surfactantes aniônicos e não-iônicos. Em aplicações industriais, a mistura de surfactantes aniônicos e não-iônicos tem sido amplamente usada na produção de vários produtos na forma de látex devido ao efeito sinérgico de estabilização: o surfactante iônico pode causar a repulsão entre partículas carregadas com mesma carga (repulsão eletrostática) enquanto o não-iônico pode oferecer repulsão estérica (CHERN; LIOU, 1998). Esse efeito sinérgico foi utilizado por Ouzineb et al. (2004) que estabilizaram miniemulsões de estireno e metacrilato de butila com Triton® X-405 e

SDS; e Fonseca et al. (2010c) que utilizaram Disponil® A3065 e SDS para estabilizar miniemulsões de acetato de vinila e acrilato de 2-hetil hexila. Em ambos os trabalhos, o coestabilizante ODA foi utilizado e os respectivos sistemas de estabilização permitiram a obtenção de látex cujos números de partículas, bem como a distribuição de tamanho dessas, fossem praticamente idênticos aos da miniemulsão.

Alguns trabalhos na literatura empregaram surfactantes catiônicos no processo de polimerização em miniemulsão. Landfester et al. (1999b) mostrou que látex de poliestireno produzidos com as mesmas quantidades molares de brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB) ou SDS apresentam tamanho de partículas semelhantes. Surfactantes catiônicos com duas caldas hidrofóbicas também foram usados e partículas de látex maiores foram obtidas. Bradley e Grieser (2002) usaram cloreto de dodecil trimetil amônio na copolimerização em miniemulsão dos monômeros MMA e BA, iniciada por ultrassom. Simms e Cunningham (2006) utilizaram CTAB para produção de miniemulsões que foram polimerizadas a 90° C, temperatura relativamente alta, o que não pôde ser realizado com o surfactante não-iônico a base de poli(óxido de etileno) Brij® 98. Jeng et al. (2007) utilizaram cloreto de hexadecil trimetil amônio (CTAC) juntamente com o surfactante polimérico quitosana para estabilizarem miniemulsões de MMA. O efeito sinérgico no processo de estabilização não foi alcançado nesse caso porque a quitosana reduziu a área superficial das gotas coberta por moléculas de surfactante. Entretanto, quando apenas o CTAC foi usado, o mecanismo de nucleação de gotas foi dominante durante a polimerização.

Surfactantes e estabilizantes poliméricos também podem ser utilizados para estabilizar miniemulsões (DURAND; MARIE, 2009; OLIVEIRA, 2010). Essa classe de estabilizantes é constituída de macromoléculas nas quais o caráter anfifílico foi conferido devido à presença de unidades hidrofóbicas e hidrofílicas aleatoriamente distribuídas nas cadeias ou à presença de blocos hidrofóbicos e hidrofílicos constituídos de um número suficiente de unidades repetitivas.

O aumento da concentração de surfactante diminui o diâmetro médio de gotas das miniemulsões (ASUA, 2002; ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002). Quando o surfactante é

adicionado ao sistema, uma parte das moléculas se localiza na superfície das gotas, outra parte está presente na fase aquosa (dissolvida ou na forma de micelas) e uma terceira parte está localizada na interface com o ar, existindo portanto um equilíbrio. Geralmente, a superfície das partículas do látex não está completamente coberta por moléculas de surfactante, pois para que isso acontecesse, a quantidade de surfactante adicionada deveria aumentar de tal modo que haveria a formação de micelas na fase aquosa, o que causaria a nucleação micelar durante a polimerização, pois o aumento da concentração total de surfactante aumenta sua concentração na fase aquosa (LANDFESTER et al., 1999a, 1999b; ANDERSON et al., 2003).

A polimerização em miniemulsão é definida não pela faixa de tamanhos das partículas do látex, mas por um modo de operação (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002). Em seu sentido mais restrito, a polimerização em miniemulsão poderia ser definida como a polimerização de todas as gotas de monômero presentes na miniemulsão inicial, produzindo um látex cujas partículas são cópias idênticas das gotas, situação rara, ou até mesmo impossível de acontecer (SUDOL; EL-AASSER, 1997, 2004). Isto significa que as gotas devem se comportar como “nanoreatores”, independentes umas das outras. Elas devem se tornar o principal locus da polimerização, que deve proceder hipoteticamente como uma polimerização em massa, onde a fase contínua é eficiente para o transporte do iniciador, subprodutos e calor (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002). Para que isso aconteça, é necessária uma etapa de nucleação muito rápida, uma taxa de polimerização muito mais elevada do que a taxa de transporte de massa entre as partículas de monômero e que os processos de coalescência (gota-gota, gota-partícula) e de coagulação (partícula-partícula) fossem desprezíveis.

A possibilidade de se produzir uma cópia idêntica da miniemulsão é uma característica desejável da polimerização em miniemulsão, mas as condições necessárias para atingir esse objetivo parecem ser muito difíceis de serem atingidas na prática (ASUA, 2002). Comparada à polimerização em emulsão convencional, a polimerização em miniemulsão pode revelar-se vantajosa quando um grau adicional de controle é desejado. Como a formação de partículas ocorre nas gotas de monômero, isto significa

que é possível controlar relativamente o tamanho final da partícula controlando-se o tamanho das gotas, mesmo que a obtenção de cópias idênticas não seja viável na maioria dos casos (EL-ASSER; SUDOL, 2004).

1.2.1. NCPs reforçados com argilas produzidos por meio de polimerização em miniemulsão

NCPs já foram sintetizados em diversos trabalhos na literatura por meio da polimerização em miniemulsão (FAUCHEU et al., 2010). Em todos os casos, a preparação da superfície das argilas é fundamental para promover a intercalação e esfoliação da argila dentro do polímero.

Sun et al. (2004) encapsularam discos de laponita (LPT) tratada com o surfactante CTAB dentro de nanopartículas de poliestireno (PS), por meio de polimerização em miniemulsão. O CTAB também ajudou a estabilizar o sistema quando usado em conjunto com o surfactante Triton® X-405. Outros surfactantes catiônicos com tamanhos diferentes de cadeia alquílica também foram testados, sendo que os com maiores cadeias conferiram maior estabilidade ao sistema antes e após a polimerização. Os látices nanocompósitos obtidos se mostraram macroscopicamente homogêneos e estáveis. A argila foi completamente esfoliada após a polimerização e as imagens de MET revelaram esferas grosseiras e irregulares, com argila em seu interior.

Cauvin et al. (2005) sintetizaram látices de PS com partículas blindadas com LPT por meio de polimerização em miniemulsão *Pickering*, isto é, utilizando apenas partículas de LPT para estabilizar a miniemulsão. Após a polimerização, um látex de PS estabilizado puramente com discos LPT foi obtido. O uso de um iniciador solúvel em óleo e não-iônico foi essencial para a obtenção de látex estáveis, possivelmente porque a etapa de iniciação na fase aquosa com um iniciador iônico criaria oligômeros com atividade superficial que poderiam interferir e competir com o processo de estabilização *Pickering*.

Moraes et al. (2006, 2009, 2011) produziram látices híbridos de P(S-co-BA) e Montmorilonita modificada organicamente (OMMT). Diferentes métodos de tratamento, bem como diferentes sais quaternários de amônio foram empregados para produzir a OMMT. A granulometria da argila natural utilizada influenciou no aumento do espaçamento basal após o tratamento orgânico, que foi tanto maior quanto menores as partículas MMT natural. O espaçamento basal da OMMT também foi influenciado pelo tamanho da cadeia alquílica dos sais, sendo que os que continham aproximadamente 18 carbonos resultaram nos maiores espaçamentos obtidos. Em geral, os difratogramas dos nanocompósitos sugeriram uma morfologia intercalada para os nanocompósitos obtidos utilizando-se OMMT com menores espaçamentos basais e morfologia completamente esfoliada para os nanocompósitos obtidos com OMMT de maior espaçamento basal, embora pequenos agregados fossem identificados nas micrografias dos filmes. Os NCPs apresentaram melhores propriedades mecânicas, o que foi favorecida pelo alto espaçamento basal e menor granulometria das argilas. Não foram observadas alterações significativas na cinética de polimerização e altas conversões foram alcançadas em todos os experimentos. Os látices nanocompósitos apresentaram boa estabilidade coloidal, com teor de coágulos bastante baixo. A adição de argila ainda reduziu a permeabilidade à água e não afetou a Tg.

Tong e Deng (2006) sintetizaram látex nanocompósitos estáveis de PS e Saponita (SPT) com dimensões nanométricas (200-300 nm). A argila modificada com brometo de octadecil trimetil amônio pode ser bem dispersa na fase oleosa em concentrações inferiores a 5% em massa. A SPT tratada apresentou afinidade pela fase oleosa em detrimento da fase aquosa, e demonstrou boa estabilidade. A presença do coestabilizante hexadecano aumentou a compatibilidade da argila com o sistema, tornando os látices mais estáveis. Quando a SPT natural foi usada, miniemulsões e látices instáveis foram produzidos, e as imagens de MET mostraram que as partículas de argila no produto final estavam separadas das partículas poliméricas do látex. Apesar de uma encapsulação perfeita não ter sido realizada, quando a argila foi modificada organicamente, suas lamelas ficaram envoltas e aprisionadas por partículas de PS, permanecendo fortemente

aderidas a elas. Utilizando SPT com partículas menores (50 nm) em um trabalho posterior, Tong e Deng (2007) encapsularam as lamelas da argila dentro de partículas de látex de poliestireno. A argila foi modificada com um surfactante catiônico de cadeia curta com um grupo reativo, e látices contendo até 30% em massa de argila modificada permaneceram estáveis, sem um considerável aumento de viscosidade.

Diaconu et al. (2007, 2008) sintetizaram látex nanocompósitos de P(MMA-co-BA), com teor de sólidos de 30%, usando OMMT comerciais. Com apenas 4% do surfactante lauril sulfato de sódio, em um pH básico, foi possível produzir látices estáveis e isentos de coágulos. As partículas de látices híbridos apresentaram lamelas de OMMT na superfície e os NCPs apresentaram uma morfologia parcialmente esfoliada. Em geral, os NCPs mostraram melhores propriedades mecânicas e térmicas, e menor permeabilidade ao vapor de água.

Mirzataheri et al. (2009) produziram látices nanocompósitos de P(S-co-BA) e OMMT comercial. Eles incorporaram até 5,3% em massa de argila nos nanocompósitos e usaram Span® 80 em conjunto com SDS para estabilizar o sistema. SDS não apenas favoreceu a dispersão da argila nas gotas de óleo como também auxiliou na entrada de monômeros dentro das galerias interlamelares da MMT durante a polimerização. Partículas de MMT foram encapsuladas dentro das partículas poliméricas e os látices apresentaram ótima estabilidade coloidal.

Wang et al. (2009) sintetizaram partículas de poli(lauril acrilato) (PLA) blindadas com LPT por meio de polimerização em miniemulsão *Pickering*. O nanocompósito obtido foi misturado ao látex de poli(acrilato de butila-co-ácido acrílico) P(BA-co-AA), para aplicação como adesivos sensíveis à pressão (PSA). As propriedades de adesão do PSA contendo partículas híbridas blindadas foram comparadas com as propriedades do P(BA-co-AA) misturado apenas com partículas convencionais de PLA, do P(BA-co-AA) misturado apenas com discos nanométricos de LPT, e do P(BA-co-AA) misturado com partículas de PLA convencionais e partículas de LPT. Um verdadeiro efeito sinérgico foi alcançado mostrando que a estrutura blindada das partículas híbridas foi essencial para aumentar a

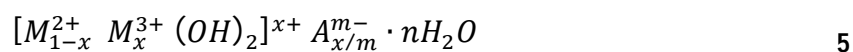
energia de adesão uma vez que esse aumento foi maior do que a soma dos aumentos obtidos com a adição de partículas de PLA não blindadas e LPT individualmente.

Outros trabalhos ainda incluem a produção de nanocompósitos por meio de polimerização em miniemulsão utilizando argilas intercaladas com macromoléculas produzidas por polimerização controlada (SAMAKANDE et al., 2008, 2009; DIACONU et al., 2007, 2009)

1.3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são hidróxidos lamelares sintéticos ou naturais que possuem dois tipos de cátions metálicos nas camadas principais e espécies aniônicas no domínio interlamelar (DE ROY; FORANO; BESSE, 2001). Muitas propriedades físicas e químicas dos HDLs são surpreendentemente semelhantes às das argilas como sua estrutura lamelar, ampla composição química, densidade de carga das camadas variável, propriedades de troca iônica, espaço interlamelar reativo, dentre outras. Eles também são denominados argilas aniônicas, em comparação com as argilas catiônicas mais usuais, cujo domínio interlamelar contém espécies catiônicas (DE ROY; FORANO; BESSE, 2001). Como a hidrotalcita é um dos minerais mais representativos do grupo, os HDLs também são chamados de “compostos do tipo hidrotalcita” (CREPALDI; VALIM, 1998; DE ROY et al., 2001; FORANO et al., 2006).

A estrutura de um HDL (Figura 3) remete à da hidrotalcita natural, descrita pela fórmula ideal:



sendo M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, e A^{m-} é o ânion (CREPALDI; VALIM, 1998; FORANO et al., 2006).

A estrutura da camada básica do HDL é baseada na da brucita $[Mg (OH)_2]$, que por sua vez é formada de íons magnésio no centro de octaedros cujos vértices estão ocupados

por íons hidróxido. Essas unidades octaédricas compartilham os vértices formando camadas infinitas com os íons OH^- perpendiculares ao plano das lamelas. As camadas depois de empilhadas umas sobre as outras originam uma estrutura tridimensional. HDLs são formados quando alguns dos cátions divalentes são substituídos por cátions trivalentes, resultando em um excesso de carga positiva, que é equilibrada com ânions intercalados (LEROUX; BESSE, 2001; EVANS; SLADE, 2006).

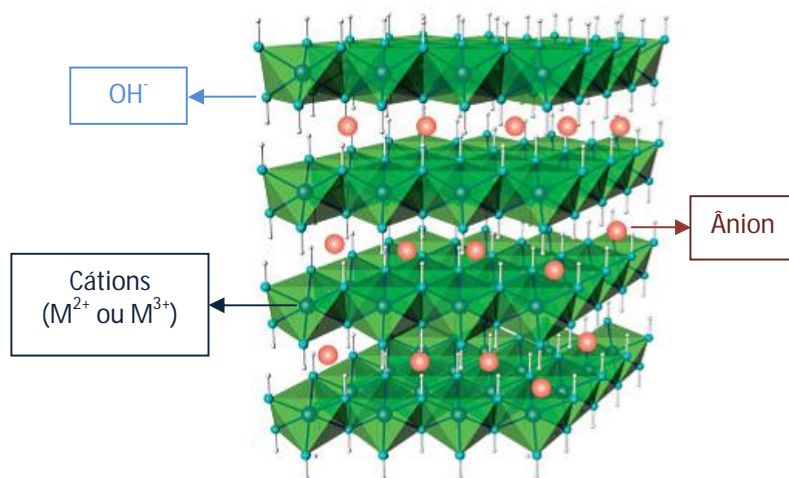


Figura 3- Estrutura dos HDLs (adaptado de ULTRACKI et. al, 2007).

A morfologia e textura dos HDLs, descritas pelo tamanho de partículas, cristalinidade, porosidade e área superficial; depende da forma como eles são sintetizados e de tratamentos posteriores aplicados (BRATERMAN et al., 2004). Xu et al. (2006), por exemplo, conseguiram controlar com precisão o tamanho das lamelas de diversos HDLs aplicando um tratamento hidrotérmico após a síntese. As lamelas desses materiais apresentaram tamanhos entre 40 e 300 nm.

Há uma série de combinações de cátions divalentes e trivalentes que podem formar HDLs. Além de Mg^{2+} , os íons divalentes podem ser Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , bem como Ti^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} e Ca^{2+} . Da mesma forma, os íons trivalentes podem ser Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} , Sc^{3+} , etc (BRATERMAN et al., 2004). O raio dos cátions é um parâmetro importante na formação de HDLs, pois sua estrutura não é estável quando o raio iônico de M^{2+} é menor que 0,06 nm (FORANO et al.,

2006). Braterman et al. (2004) e Forano et al. (2006) também relatam o uso do cátion monovalente Li^+ na síntese de HDLs e a incorporação parcial de cátions metálicos tetravalentes. HDLs não se limitam a combinações binárias de cátions metálicos; HDLs ternários, quaternários, e multicomponentes também podem ser sintetizados (FORANO et al., 2006). No entanto, Evans e Slade (2006) alertam que a questão da incorporação de íons tetravalentes nas lamelas de HDL é uma questão controversa.

As galerias interlamelares dos HDLs contêm tanto ânions quanto moléculas de água, que formam uma complexa rede de pontes de hidrogênio com as hidroxilas das lamelas (EVANS; SLADE, 2006). A priori, não há limite teórico para a intercalação de todos os tipos de ânions na estrutura do HDL. Moléculas neutras também podem ser intercaladas com os ânions, conferindo uma vasta gama de composições para os domínios interlamelares. As seguintes famílias de ânions podem ser encontradas: haletos, oxiânions não-metálicos, ânions oximetalatos, complexos aniônicos de metais de transição, ânions orgânicos voláteis, os polímeros aniônicos, dentre outras (FORANO et al., 2006).

Ao contrário das argilas, HDLs não são encontrados em grandes reservas comercialmente exploráveis. Na natureza, eles são formados pela ação do tempo nas rochas basálticas ou pela precipitação nas fontes de água salina. Todos os HDLs encontrados na natureza têm uma estrutura semelhante à da hidrotalcita ou seu análogo hexagonal, manasseíta, e a maioria possui a fórmula geral já mencionada. A hidrotalcita, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é um mineral hidratado branco com um sistema cristalino romboédrico, uma dureza baixa (2,00), e uma baixa densidade (2,06) (BRATERMAN et al., 2004; FORANO et al., 2006).

Outra diferença entre os HDLs e as argilas catiônicas como a MMT, por exemplo, é o fato dos HDLs não esfoliarem facilmente devido à alta densidade de carga de suas lamelas (LEROUX; BESSE, 2004). A delaminação de HDLs foi primeiramente observada intercalando-se ânions orgânicos com longas cadeias carbônicas nos domínios interlamelares. HDLs contendo surfactantes (como dodecil sulfato) com sucesso delaminaram em solventes como alcoóis (butanol, pentanol, hexanol octanol, etc), formamida e tetraclorocarbono no moômero 2-hidroxietil (HEMA) (GORDIJO et al., 2007).

1.3.1. Métodos de síntese

Apesar de não serem abundantes na natureza, HDLs podem ser facilmente sintetizados em laboratório. Existem muitos métodos que podem ser usados para produzi-los, descritos em revisões deste assunto (CREPALDI; VALIM, 1998; DE ROY et al, 2001; BRATERMAN et al., 2004; HE et al., 2006; FORANO et al., 2006). O método mais comum é o método da coprecipitação (MCPT), que consiste na adição lenta de uma solução mista de sais de metais bivalentes e trivalentes, em proporções adequadas, a um reator contendo água. Uma segunda solução (solução alcalina) é adicionada ao reator, a fim de manter o pH em um valor determinado, provocando a coprecipitação dos dois sais metálicos (DE ROY et al., 2001).

Os ânions interlamelares podem ser os contra-ânions dos sais metálicos. Neste caso, eles procederiam da solução de sais metálicos. Se o preparo é realizado com valores de pH elevados, o ânion pode ser o ânion hidróxido proveniente da solução alcalina. Quando a solução alcalina é uma solução de carbonato de sódio ou de potássio, o ânion intercalado é o CO_3^- por causa de sua alta seletividade pelos domínios interlamelares dos HDLs. Além disso, quando o MCPT é realizado em altos pHs, deve-se trabalhar na ausência de CO_2 , a fim de evitar a contaminação com CO_3^- . Outra maneira de intercalar um determinado ânion é preparar uma solução desse ânion no reator, antes do início da coprecipitação. Há muitas vezes uma concorrência entre várias espécies aniônicas, e o controle das condições experimentais pode levar à intercalação seletiva de um deles como o principal ânion interlamelar (DE ROY et al., 2001). Para se obter HDLs com homogeneidade química, é recomendado realizar o MCPT em pH constante (FORANO et al., 2006). Após a coprecipitação, um processo de tratamento térmico é frequentemente realizado de forma a aumentar a produtividade e/ou a cristalinidade dos materiais amorfos ou mal cristalizados (HE et al., 2006).

Diversos HDLs também podem ser preparados trocando-se os ânions interlamelares através de reações de troca iônica. Cloretos ou nitratos são relativamente

fáceis de serem trocados (BRATERMAN et al., 2004), enquanto que os íons CO_3^- possuem uma grande afinidade pela estrutura do HDL (FORANO et al., 2006). Esse método de troca iônica é especialmente útil quando o MCPT é inaplicável devido, por exemplo, à baixa instabilidade dos cátions ou ânions em soluções alcalinas, ou ao fato da reação direta entre íons metálicos e os ânions de interesse serem mais favoráveis (HE et al., 2006).

1.3.2. NCPs reforçados com HDLs produzidos *in situ*

Alguns trabalhos na literatura têm relatado a síntese de NCPs contendo HDLs *in situ*, sobretudo por meio da polimerização em massa.

Chen e Qu (2005) utilizaram ZnAl-HDL ($\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3$) intercalado com dodecil sulfato (DS) para produzirem nanocompósitos de PMMA por meio da polimerização em massa. Os nanocompósitos apresentaram uma morfologia intercalada e o material híbrido contendo 5% em massa de HDL apresentou melhores propriedades mecânicas e térmicas do que o polímero puro.

Wang et al. (2005) sintetizaram nanocompósitos de PMMA e MgAl-HDL ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2$) intercalado com 10-undecanoato (UD) utilizando um processo de polimerização em massa em duas etapas. No decorrer da etapa de pré-polimerização em baixa temperatura, as camadas de HDL foram completamente dispersas (pré-esfoliadas) na matriz de PMMA, sendo possível incorporar até 21,5% em massa de material inorgânico. Em seguida, durante a segunda etapa, o HDL esfoliou no nanocompósito. As lamelas do HDL interagiram fortemente com o PMMA devido à polimerização do ânion interlamelar UD. Posteriormente, Wang et al. (2006) relataram a melhora de propriedades resultante da incorporação de até 5% de HDL no nanocompósito, que apresentou melhor estabilidade térmica, maiores temperaturas de transição vítrea (T_g), melhores propriedades mecânicas e ótima transparência.

Manzi-Nushti et al. (2009) sintetizaram vários HDLs ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2$) de alumínio, contendo os cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , intercalados com UD, que foram

usados para produzir NCPs de PMMA. Em geral, todos os nanocompósitos se mostraram mais estáveis termicamente. Todos os HDLs aumentaram a massa molecular dos nanocompósitos e influenciou sua Tg. As propriedades de chama dos nanocompósitos não sofreram alterações importantes.

Poucos são os trabalhos nos quais a síntese de NCPs foi realizada por meio de polimerização *in situ* em meios dispersos. Chen et al. (2004) sintetizaram NCPs de PMMA e MgAl-HDL ($Mg^{2+}/Al^{3+} = 3$) intercalados com DS *in situ*, por meio da adição de uma solução alcalina à uma emulsão contendo íons metálicos de Mg e Al, SDS, MMA, e um iniciador hidrossolúvel; seguida por iniciação térmica. O produto com até 30% em massa de HDL, após precipitação, foi usado para produzir filmes que apresentaram boa transparência. As partículas inorgânicas ficaram bem dispersas na matriz de PMMA e o nanocompósito final apresentou uma temperatura de decomposição mais elevada. Nesse trabalho, uma quantidade bastante reduzida de monômero foi utilizada para formar a emulsão inicial, apenas 75 g de MMA para 900 mL de emulsão inicial.

Ding e Qu (2005) prepararam NCPs de PS e ZnAl-HDL ($Zn/Al = 3$) intercalados com o surfactante lauroil glutamato de sódio (LG) via polimerização em emulsão. Primeiramente, eles coprecipitaram os sais metálicos em uma mistura aquosa do LG e da molécula de cadeia longa n-hexadecano (HD), a pH constante. Em seguida, estireno foi adicionado à dispersão para formar uma emulsão e a polimerização foi iniciada com persulfato de potássio (KPS) para produzir NCPs com até 30% em massa de carga inorgânica. Os nanocompósitos apresentaram uma morfologia esfoliada para cargas abaixo de 30% e sua temperatura de decomposição foi mais elevada do que a do PS puro. Os autores também concluíram que as lamelas de HDL estavam inchadas ou até mesmo esfoliadas na emulsão com a ajuda do LG e de HD. Assim, é possível que o HD tenha afastado as camadas de HDL, o que ajudou na obtenção de nanocompósitos completamente esfoliados. Os autores propuseram um mecanismo para a formação dos nanocompósitos com base no que Meneghetti e Qutubuddin (2004) propuseram para a produção dos nanocompósitos de PMMA e MMT pela polimerização em emulsão iniciada com iniciador solúvel na fase orgânica. Entretanto, os sistemas de ambos os trabalhos são diferentes. No mecanismo

proposto, ocorre nucleação de gotas de emulsão, não sendo mostrado o mecanismo de nucleação de micelas intumescidas de monômero, típico da polimerização em emulsão na presença de surfactantes (HERCK, 2005).

Em um trabalho posterior, Ding e Qu (2006) analisaram a influência do método de preparação, o tipo de surfactante utilizado e a quantidade e tamanho do espaçador sobre a morfologia dos nanocompósitos. Eles concluíram que a polimerização em emulsão com HD foi mais eficiente na preparação de NCPs esfoliados do que a polimerização em suspensão iniciada com iniciador solúvel na fase orgânica. Quando SDS foi utilizado como surfactante, foi difícil obter a estrutura esfoliada dos nanocompósitos, enquanto que o surfactante LG favoreceu essa morfologia. Foi necessário o uso de espaçadores de cadeia longa para a obtenção de nanocompósitos completamente esfoliados e o comprimento da cadeia teve influência sobre a esfoliação, pois o uso de HD produziu melhores resultados do que quando o n-octano foi utilizado. No entanto, um aumento da concentração de HD não teve nenhum efeito notável sobre a esfoliação das lamelas.

Qiu e Qu (2006) utilizaram a polimerização em emulsão livre de surfactante (SFEP) para preparar nanocompósitos esfoliados de PS e MgAl-HDL. Eles dispersaram MgAl-HDL intercalado com nitrato em água, acrescentaram estireno e iniciaram a polimerização com uma solução aquosa de KPS. Após a adição do iniciador, parte dos ânions persulfato se intercalaram no HDL e iniciaram a polimerização do estireno na superfície das lamelas. Os ânions persulfato em solução também formaram radicais oligoméricos aniônicos, que podem ter sido intercalados no espaço interlamelar do HDL por troca iônica para formar os nanocompósitos.

Kovanda et al. (2010) sintetizaram NCPs de poli(acrilato de butila) (PBA) e HDLs intercalados com diversos ânions contendo grupos vinílicos reativos por meio da polimerização em emulsão semeada em condições de escassez de monômeros. A carga inicial do reator continha água, o surfactante SDS e uma pequena parte de uma emulsão contendo HDL, SDS e monômero. A polimerização foi iniciada alimentando-se uma solução de persulfato de amônio (APS), ao mesmo tempo em que o resto da emulsão também era adicionado continuamente ao reator. NCPs foram produzidos com 1-3% em massa de HDL

com base na quantidade de monômeros. Quando MgAl-HDLs foram usados, houve precipitação da mistura reacional durante a reação, o que foi atribuído à forte basicidade do meio, e melhores resultados foram obtidos utilizando-se ZnAl-HDLs. As imagens de MET dos NCPs preparados por polimerização em emulsão revelaram a presença de agregados no material final. Um mecanismo bastante simples e geral foi proposto para a formação dos NCPs, que não descreve de maneira adequada um processo de polimerização em emulsão.

2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS

Até onde temos conhecimento, não existem relatos na literatura da produção de NCPs contendo HDL por meio da polimerização em miniemulsão. Alguns métodos envolvendo a polimerização em meios aquosos foram utilizados para a produção de NCPs contendo HDLs *in situ*, mas muitos aspectos importantes não foram analisados durante as investigações, como por exemplo, a estabilidade dos látices produzidos ou a influência da presença do HDL na cinética das reações. Na maioria desses trabalhos, os HDLs foram sintetizados diretamente no meio reacional e, portanto, não foram utilizados na forma de pó, como são encontrados comercialmente. Na literatura ainda são encontradas poucas informações a respeito do comportamento de HDLs em meios heterogêneos e a maioria dos trabalhos que sintetizaram NCPs com essa carga inorgânica utilizaram métodos de mistura ou a polimerização *in situ* em solução ou em massa.

Nesse contexto, o objetivo deste projeto é avaliar a viabilidade da produção de NCPs contendo HDLs por meio da polimerização *in situ* em miniemulsão do acrilato de butila (BA) e do metacrilato de metila (MMA) utilizando HDLs organicamente modificados. A metodologia utilizada será semelhante à adotada nos trabalhos nos quais foram produzidos NCPs contendo argilas organicamente modificadas.

Os monômeros escolhidos para esse estudo permitem a obtenção de látices com aplicabilidade na área de adesivos sensíveis à pressão (PSAs) (JOVANOVIĆ et al., 2004b; QIE; DUBÉ, 2010). Esses adesivos que possuem uma vasta aplicação e são de grande importância comercial aderem instantaneamente a uma variedade de superfícies sob a aplicação de uma leve força (JOVANOVIĆ; DUBÉ, 2004a) e podem ser produzidos, dentre outros processos, pela polimerização em miniemulsão (FONSECA et al., 2010b). A introdução de cargas inorgânicas em PSAs é um campo bastante promissor devido às propriedades especiais que elas podem conferir ao material adesivo final (WANG et al., 2009).

As cargas estudadas serão os MgAl-HDLs comerciais Perkalite F100S, Perkalite A100 e Perkalite AF50 (Akzo Nobel), que são modificados organicamente, característica necessária para promover a afinidade entre o HDL e a matriz orgânica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os monômeros utilizados foram o acrilato de butila (BA, 99%, Aldrich) e o metacrilato de metila (MMA, 99%, Aldrich). O acrilato de octadecila (ODA, 97%, Aldrich) foi usado como coestabilizante polimerizável. Os surfactantes estudados foram o catiônico brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB, grau técnico, Fisher Chemical), o não-iônico Triton® X-405 (Triton, 70% em água, Sigma Aldrich) e o aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS, 99%, Sigma-Aldrich). Os iniciadores utilizados foram os hidrossolúveis 2,2'-azobis (2-amidinopropano) dihidrocloro (AAPH, 97%, Aldrich) e persulfato de amônio (APS, 98%, Sigma-Aldrich); e o VAZO 64 (azobisisobutironitrila) (AIBN, 98%, Dupont), solúvel na fase orgânica. Os HDLs comerciais Perkalite F100S, Perkalite A100 e Perkalite AF50, gentilmente doados pela AkzoNobel, foram usados como agentes de reforço nos nanocompósitos. Todos os reagentes foram usados como recebidos dos fornecedores. Em todos os experimentos foi utilizada água destilada deionizada.

3.2. Preparo e polimerização das miniemulsões

Miniemulsões com 30% de sólidos foram preparadas de acordo com a receita mostrada na Tabela 1. Primeiramente, todos os componentes da fase orgânica foram misturados sob intensa agitação magnética. Quando o HDL estava presente, a agitação se estendeu por 20 horas para permitir o inchamento do material inorgânico. A fase aquosa foi então preparada misturando-se o surfactante e a água. Em seguida, a fase orgânica foi despejada lentamente sobre a fase aquosa, sob forte agitação magnética. Após 40 min de agitação intensa, deu-se início à etapa de homogeneização/miniemulsificação: pequenas alíquotas de 100 mL da emulsão foram resfriadas em um banho de gelo e sonificadas com um *Sonic Dismembrator Model 505* de 500 W (Fisher Scientific), operado em amplitude

máxima, por 5 min. Ao final da homogeneização, todo o volume foi agitado vigorosamente.

Tabela 1 - Receita usada na preparação de miniemulsões estabilizadas com Triton e SDS.

Fase	Componente	pcm*
Orgânica	MMA	10
	BA	90
	ODA	4,5
	HDL	0 – 1
Aquosa	Triton	9,41
	SDS	1,00
	Iniciador	0,35 [¥] (1,00 [§])

* pcm = partes por centena de monômeros

[¥] APS

[§] AIBN

Após a etapa de homogeneização, aproximadamente 700 mL de miniemulsão foram transferidos para um reator automatizado de aço inoxidável LabmaxTM de 1,1 L (Mettler Toledo), equipado com sondas de temperatura e pH, agitador do tipo âncora, condensador e sistema de retirada de amostras. O conteúdo do reator foi submetido a uma agitação de 200 rpm e aquecido até 60° C. Durante o aquecimento, que durou em média 30 min, nitrogênio gasoso foi borbulhado no meio para remoção do oxigênio dissolvido. Quando a temperatura se estabilizou, 5 mL de uma solução aquosa contendo o iniciador hidrossolúvel foi injetada dentro do reator para iniciar a reação. O reator foi então fechado e amostras foram sendo retiradas periodicamente em pequenos frascos contendo de 3 a 4 gotas de solução de hidroquinona 1 % em massa para interromper a reação. Para garantir que a reação terminasse completamente, os frascos cheios foram imediatamente colocados em banho de gelo. Ao final da reação, o conteúdo do reator foi resfriado a 25° C.

Nos experimentos cujas reações foram iniciadas com AIBN, o iniciador foi adicionado à fase orgânica 1 h antes da mistura das fases orgânica e aquosa. Após a etapa

de homogeneização, a miniemulsão foi transferida para o reator. Quando a temperatura do meio reacional atingiu 60° C, o reator foi fechado e iniciou-se a contagem do tempo de reação.

Os experimentos nos quais foram realizadas sínteses de nanocompósitos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Experimentos para síntese de NCPs e condições adotadas.

Experimento	HDL	Iniciador
NTSPB0	-	APS
NTSPF1	Perkalite F100S	APS
NTSPM1	Perkalite A100	APS
NTSPA1	Perkalite AF50	APS
NTSZA1	Perkalite A100	AIBN

Outros experimentos foram realizados durante a escolha do melhor sistema de estabilização. As composições e condições adotadas nesses experimentos serão apresentadas adiante.

3.3. Caracterização

3.3.1. Conversão global por gravimetria

Aproximadamente 2 g do látex coletado nos frascos foram colocadas em pratos de alumínio de 4,4 cm de diâmetro por 1,3 cm de altura. As amostras foram deixadas por 24 h na capela e, em seguida, foram transferidas para uma estufa a vácuo a 38° C, na qual permaneceram por 48 h. A conversão foi calculada utilizando-se a fórmula abaixo:

$$Conversão = \frac{m_P}{m_M} \times 100 \quad 1$$

sendo que m_P representa a massa de polímero contida na amostra seca e m_M a massa inicial dos monômeros (MMA e BA) presente na amostra depositada nos pratos de alumínio. As massas de monômero e polímero foram calculadas pelas fórmulas a seguir:

$$m_M = m_{amostra} \cdot w_M \quad 2$$

$$m_P = m_{amostra\ seca} - [m_{amostra} \cdot (w_S - w_I - w_{ODA})] \quad 3$$

na qual $m_{amostra}$ representa a massa da amostra contida nos pratos de alumínio, w denota a fração mássica dos componentes em relação à massa total do látex (M - monômero, S - surfactante, I - iniciador, ODA - acrilato de octadecila). A massa de hidroquinona utilizada para parar as reações não foi levada em conta por não influenciar significativamente nos resultados.

3.3.2. Diâmetro médio de gotas (Dg) e de partículas (Dp)

O diâmetro médio de gotas das miniemulsões (Dg) e o diâmetro médio das partículas dos látices (Dp) foram determinados por espalhamento dinâmico de luz (DLS) em um Zetasizer Nano S (Malvern Instruments). Essa técnica calcula o diâmetro hidrodinâmico das partículas (D_h), o qual está relacionado à maneira como elas se difundem no fluido como mostrado na equação abaixo:

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta\mathfrak{D}} \quad 4$$

sendo k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, η a viscosidade e \mathfrak{D} o coeficiente de difusão, que depende não somente do tamanho da partícula, mas também de toda estrutura na superfície como também da concentração e do tipo do meio no qual ela está inserida (BERNE; PECORA, 1976 apud KERMABON-AVON et al., 2008). Assim, o D_h obtido é o da esfera que apresenta o mesmo \mathfrak{D} das partículas analisadas.

Para as análises, uma gota da emulsão/látex foi diluída dentro de cubetas descartáveis de poliestireno contendo água saturada com os monômeros MMA e BA para evitar degradação das partículas. A diluição utilizada foi de 1:150 ou até que a taxa média de contagem do equipamento se encontrasse entre 200 e 400 kcps (número de fótons detectados em quilocontagens por segundo) para garantir a precisão dos resultados (FONSECA, 2010a). Todas as análises foram realizadas em triplicata, utilizando-se sempre diluições novas, logo após a coleta das amostras.

O Zetasizer Nano S também caracteriza a polidispersidade da amostra ao calcular o índice de polidispersidade (PDI) durante as análises de DLS. Para uma amostra monodispersa, o valor teórico de PDI deveria ser zero. Na prática, o valor de PDI de um látex "monodisperso" se encontra entre 0 e 0,05. O valor do PDI perde sua significância para valores acima de 0,15. Entretanto, valores abaixo de 0,5 podem ser usados para fazer comparações entre amostras (CHEN et al., 2010).

3.3.3. Difração de raios-x (DRX)

As amostras de HDL foram analisadas por meio de DRX no pó, na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, em um difratômetro de raios-X XRD-7000 (Shimadzu), com radiação α de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), potência da fonte de 40 kV e intensidade de corrente de 30 mA, a uma taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$, com incrementos de $0,02^\circ$. A faixa varrida foi de $1,5^\circ$ até 70° .

Para as análises do material nanocompósito, aproximadamente 2 mL de látex foram colocados em porta-amostras de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ fixados sobre lâminas de vidro. Os porta-amostras foram deixados na capela por 24 h, e em seguida, foram colocados em estufa à vácuo por 48 h. As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Ottawa (Canadá), em um equipamento Ultima IV (Rigaku), com radiação α de Cu ($\lambda = 1,541841 \text{ \AA}$), potência da fonte de 40 kV e intensidade de corrente de 44 mA, a uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$, com incrementos de $0,02^\circ$. A faixa varrida foi de 2° até 40° .

3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET dos látices foram obtidas em um microscópio H7000 (Hitachi), no Departamento de Ciências Biomédicas e Moleculares na Universidade Queen's (Canadá), a uma voltagem de 75 kV. As amostras foram preparadas colocando-se uma gota do látex diluído sobre grades de cobre revestidas. O excesso de líquido foi removido com papel filtro.

3.3.5. Análise termogravimétrica (TG)

A TG dos materiais sintetizados foi conduzida em um equipamento TGA 2050 (TA Instruments) na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. As amostras foram aquecidas de 25 a 1000° C, a uma taxa de aquecimento de 10° C/min, em atmosfera de nitrogênio.

3.3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os materiais sintetizados foram analisados por DSC em um equipamento DSC 2910 (TA Instruments) para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). Primeiramente, para eliminar a história térmica, as amostras foram aquecidas até 100° C e resfriadas a -80° C, a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 20° C/min. Em seguida, as amostras foram aquecidas até 100° C novamente, a uma taxa de aquecimento de 2° C/min, em atmosfera inerte para determinação da T_g.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As cargas escolhidas para produção dos NCPs foram os MgAl-HDLs comercialmente disponíveis produzidos pela empresa AkzoNobel. De acordo com o fabricante, esses HDLs possuem lamelas com uma espessura aproximada de 0,5 nm e comprimento entre 100 e 150 nm (TONNAER, 2009). O Pekalite F100S é intercalado com os ânions estearato e palmitato, que possuem respectivamente 18 e 16 carbonos em suas cadeias alquílicas lineares, conferindo assim um grande espaçamento basal ao HDL (COIAI et al., 2010). O Perkalite A100 é intercalado com breu. O breu é uma resina natural e consiste predominantemente de ácidos pertencentes ao grupo dos terpenos, que possuem a fórmula química $C_{20}H_{30}O_2$, sendo classificados mais precisamente como diterpenos (FIEBACH; GRIMM, 2000). Na composição do breu, que depende da planta da qual ele foi extraído, existe um grande número de ácidos tricíclicos isoméricos que diferem entre si pela posição das duas ligações duplas presentes em suas moléculas. As estruturas de alguns desses isômeros são apresentadas da Figura 4.

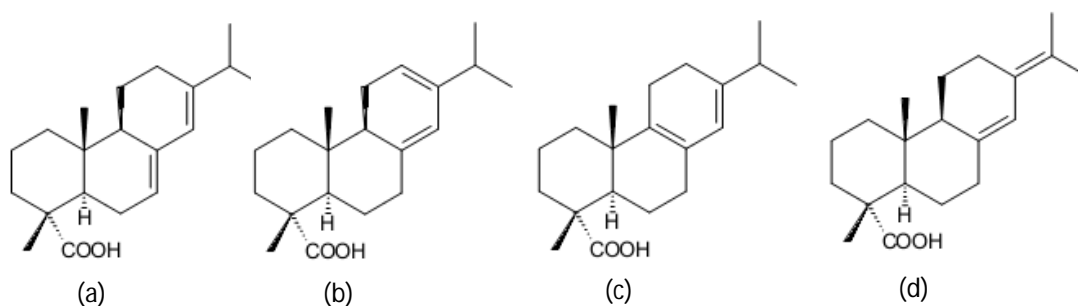


Figura 4 - Estrutura de ácidos presentes na composição do breu: (a) ácido abiético, (b) ácido levopimárico, (c) ácido palústrico, (d) ácido neoabiético (adaptado de CARVALHO, 2007).

O Perkalite AF50 é um HDL intercalado tanto com ácidos de cadeia longa quanto com breu.

Para testar a afinidade dos HDLs estudados pelos monômeros escolhidos, alíquotas de 10 mL de BA/MMA contendo o coestabilizante ODA e HDL, nas composições da receita

mostrada na Tabela 1, foram sonificadas durante 1 min. Após esse procedimento, as suspensões foram deixadas em repouso e permaneceram estáveis até 1 h após a sonificação. Entretanto, com 2 h de repouso já podia se notar a decantação de sólidos. Portanto, é possível que os HDLs não tenham se delaminado após a sonificação. O'Leary et al. (2002) relataram a dificuldade de delaminar MgAl-HDL intercalado com ânions dodecil sulfato em monômeros acrílicos, mesmo aplicando uma forte agitação (3000 rpm) à mistura durante 20 min, a uma temperatura relativamente alta para se trabalhar com monômeros (70° C). Inicialmente os sistemas estudados permaneceram homogêneos, mas houve separação de fases após algumas horas. Dentre os monômeros estudados por O'Leary, houve delaminação do HDL apenas no 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e a suspensão correspondente permaneceu estável por várias semanas.

4.1. Estabilização das miniemulsões

4.1.1. Preparação e polimerização das miniemulsões estabilizadas com CTAB

Na tentativa de se obter látices nanocompósitos estáveis contendo lamelas esfoliadas de HDL, idealizou-se um sistema cujos constituintes apresentassem cargas opostas a do sistema estudado por Moraes et al. (2006), que usou a argila (catiônica) montmorilonita, o surfactante aniônico SDS e o iniciador persulfato de amônio (APS) que produz ânions ao se decompor. Foram então escolhidos o surfactante catiônico brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB) e o iniciador catiônico hidrossolúvel 2,2'-azobis (2-amidinopropano) dihidroclorato (AAPH) na tentativa de evitar uma possível interação entre um surfactante aniônico e o HDL, o que poderia desestabilizar o látex.

Juntamente com o ODA, o CTAB mostrou-se capaz de estabilizar o sistema em uma série de experimentos iniciais realizados sem adição de HDL. As miniemulsões preparadas não apresentaram mudança significativa no Dg até 24 h após o preparo e permaneceram com a mesma PSD. A miniemulsão preparada com 1 pcm do surfactante CTAB e demais

constituintes seguindo as composições da Tabela 1 apresentou um Dg igual a 168 nm e um PDI igual a 0,20.

O perfil de conversão da reação iniciada com 0,35 pcm de AAPH é mostrado na Figura 5.

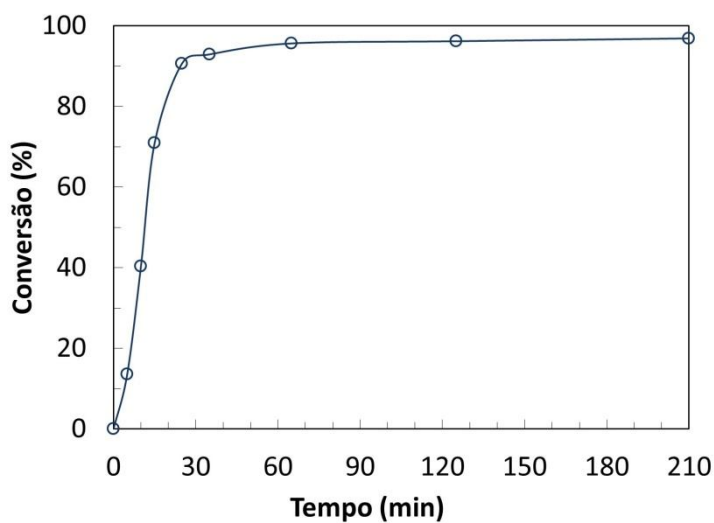


Figura 5 – Perfil da conversão da polimerização da miniemulsão estabilizada com 1 pcm de CTAB, iniciada com 0,35 pcm de AAPH.

Em apenas 25 min, a reação alcançou uma conversão de 91%. A máxima conversão atingida foi 97%.

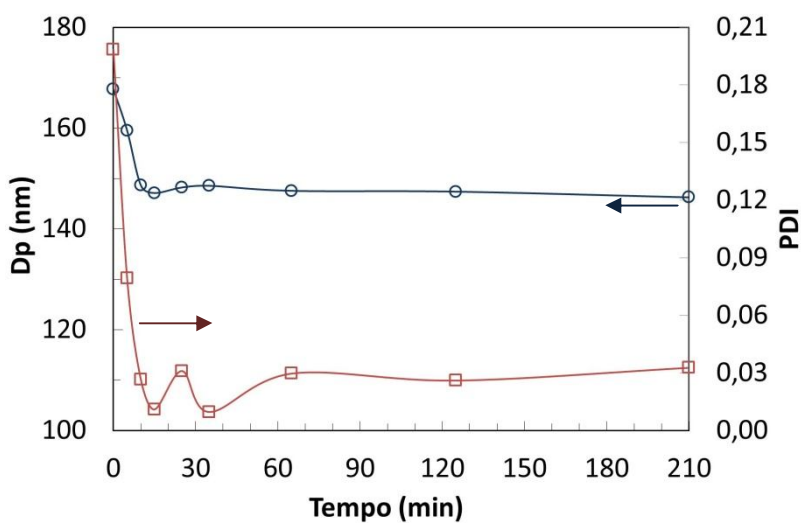


Figura 6 – Evolução do Dp e do PDI ao longo da reação iniciada com 0,35 pcm de AAPH.

O D_p diminuiu após o início da polimerização e praticamente se estabilizou após 25 min de reação (40% de conversão), atingindo o valor final de 146 nm (Figura 6). O PDI também diminuiu após o início da reação e o látex final apresentou um PDI igual a 0,03; valor característico de distribuições monodispersas.

O estreitamento da PSD pode ser visto quando as PSDs da miniemulsão e do látex são sobrepostas (Figura 7). Elas não são perfeitamente idênticas, mas são bastante semelhantes. A razão entre o número de partículas no látex (N_p) e o número de gotas na miniemulsão (N_g) foi igual a 1,30, sugerindo o surgimento de novas partículas durante a etapa de polimerização.

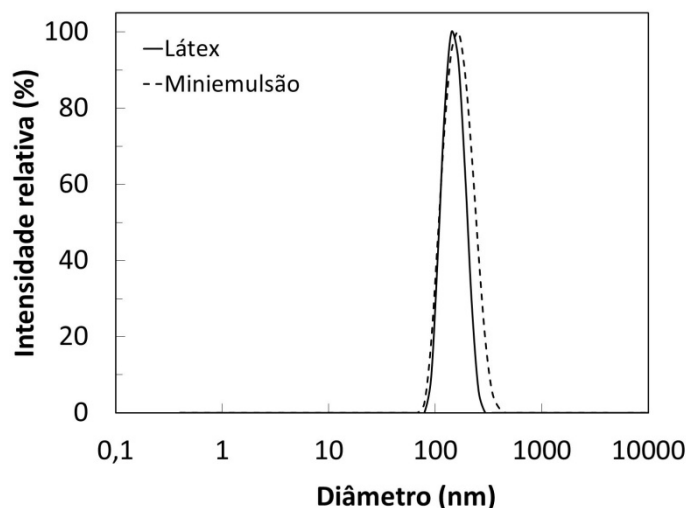


Figura 7 – Comparação de PSDs da miniemulsão estabilizada com 1 pcm de CTAB e do látex após polimerização com 0,35 pcm de AAPH.

Na tentativa de produzir NCPs contendo HDLs, um experimento foi realizado adicionando-se 1 pcm de Perkalite F100S na fase orgânica, como explicado no procedimento experimental. Quando a fase orgânica contendo a carga inorgânica foi adicionada à fase aquosa, houve formação de sólidos dentro do béquer, os quais não se mantiveram em suspensão e decantaram. O sistema foi homogeneizado, mas ao final pode-se notar visualmente que a sua estabilidade não era boa. Pouco tempo após o final

da etapa de miniemulsificação já se notava nitidamente a separação de fases no sistema como mostrado na Figura 8.



Figura 8 – Miniemulsão estabilizada com 1 pcm de CTAB, contendo 1 pcm de Perkalite F100S, após o preparo.

Durante a polimerização da miniemulsão, houve grande formação de coágulos, o que causou problemas na agitação e impediu que o experimento fosse finalizado. Suspeita-se que o surfactante, que apresenta caráter ácido, possa ter reagido com o HDL. A miniemulsão sem material inorgânico apresentou um pH levemente ácido, em torno de 5, enquanto que o pH da miniemulsão contendo HDL foi igual a 7.

Como o surfactante catiônico CTAB não foi capaz de estabilizar as miniemulsões contendo HDL, outros surfactantes foram estudados para tentar estabilizar o sistema.

4.1.2. Preparação de miniemulsões estabilizadas com Triton, SDS e Triton/SDS

O Triton® X-405 foi usado para estabilizar miniemulsões contendo 1 pcm de Perkalite F100S. Após a mistura das fases orgânica e aquosa, e subsequente agitação magnética, notou-se que a emulsão apresentava duas fases, que desapareceram após a homogeneização. Uma alíquota da miniemulsão foi centrifugada para analisar a

estabilidade do sistema, que permaneceu estável, sem separação de fases, como verificado na Figura 9.



Figura 9 – Tubo contendo miniemulsão estabilizada com 9,41 pcm de Triton após centrifugação (10 min, 10000 rpm).

A Figura 10 apresenta as PSDs de látices sintetizados utilizando apenas o Triton como surfactante. No experimento branco, no qual não foi adicionado HDL (Figura 10a), a quantidade de Triton utilizada foi suficiente para estabilizar a miniemulsão que apresentou gotas com D_g igual a 156 nm e com PDI de 0,155. O látex produzido apresentou D_p e PDI menores dos que os da miniemulsão, iguais a 127 nm e 0,047 respectivamente. Nesse caso, a razão N_p/N_g foi 1,6, indicando o surgimento de novas partículas durante a polimerização.

Nos experimentos nos quais foram sintetizados látices nanocompósitos (Figuras 10b, 11c) com 1 pcm de HDL, a presença da carga inorgânica ocasionou o surgimento de um segundo pico nas PSDs das miniemulsões em diâmetros superiores a 1 μm , tamanhos inadequados para que a nucleação das gotas aconteça como é típico da técnica de polimerização em miniemulsão. Quando a polimerização foi iniciada com o iniciador solúvel em água APS, o segundo pico desapareceu durante a reação (Figura 10b). Entretanto, quando iniciada com o iniciador solúvel na fase orgânica AIBN, previamente adicionado à fase orgânica, a reação produziu um látex bimodal (Figura 10c). Pode-se concluir então que o segundo pico nas PSDs das miniemulsões são gotas maiores de

monômero que apareceram devido à presença do HDL, o qual provavelmente não estava completamente delaminado. Portanto, nas polimerizações iniciadas com AIBN, o segundo pico da PSD do látex pode representar tactóides de HDL encapsulados. Além da alta densidade de carga típica dos HDLs, outro fator que pode ter contribuído para que o material inorgânico não se delaminasse durante a etapa de homogeneização da miniemulsão foi o fato das partículas de HDL, quando secas, apresentarem fortes interações do tipo borda-face (*edge-to-face*), que dificultam ainda mais sua dispersão (GURSKY et al., 2006).

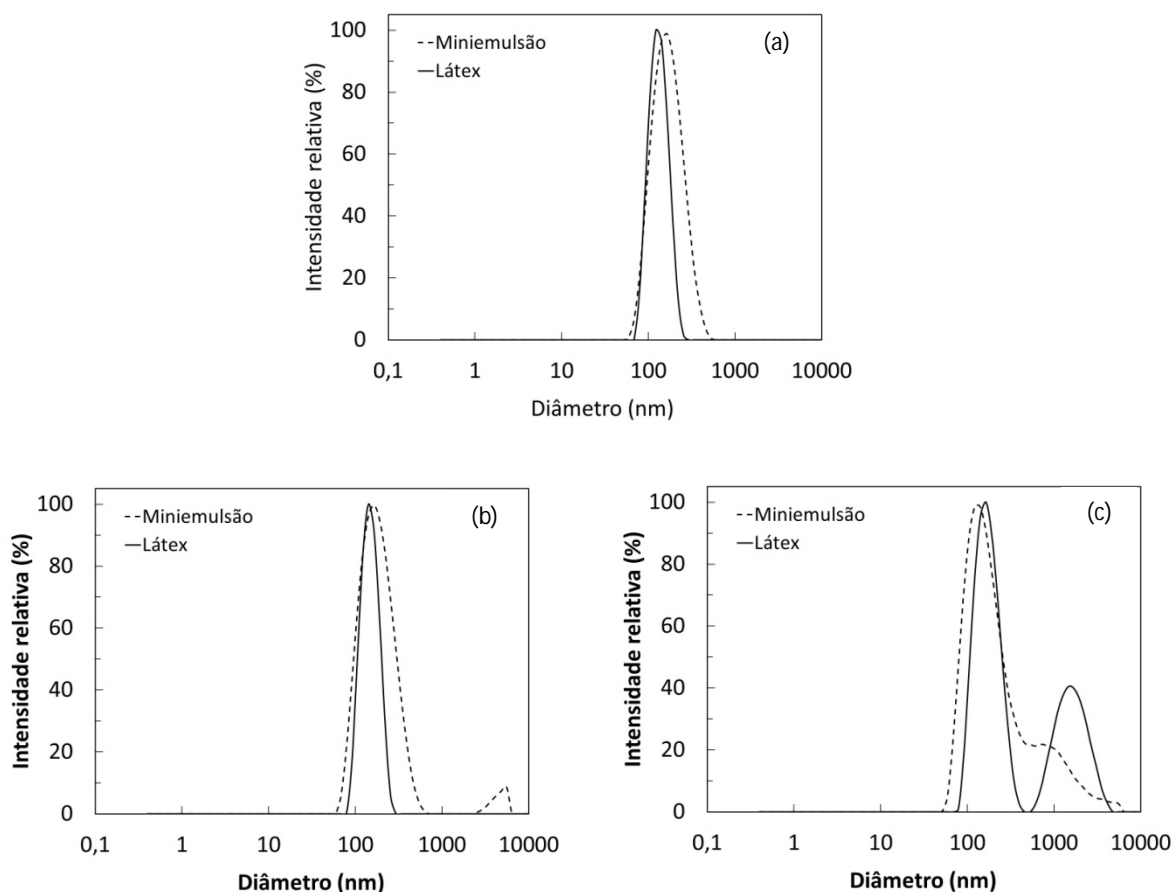


Figura 10 – PSDs dos látices preparados com 9,41 pcm de Triton: (a) NTPBO - látex branco, (b) NTPF1 - látex nanocompósito com 1 pcm de Perkalite F100S, preparado com APS, (c) NTZF1 - látex nanocompósito com 1 pcm de Perkalite F100S, preparado com 1 pcm de AIBN.

Outro experimento foi realizado aumentando-se a quantidade de HDL para 3 pcm. Nesse experimento, a fase orgânica foi sonificada antes de ser adicionada à fase aquosa durante um período de 5 min em amplitude máxima para tentar dispersar bem as partículas inorgânicas. Entretanto, durante a homogeneização, notou-se a formação de pequenos agregados na superfície da miniemulsão em algumas das alíquotas sonificadas. A miniemulsão, que também foi bimodal, apresentou D_g igual a 171 nm e PDI igual a 0,25. Durante a reação, houve formação de coágulos nos tubos nos quais as amostras foram coletadas (Figura 11) e o D_p das primeiras amostras apresentou valores oscilando de 591,8 nm ($t = 5$ min) a 128,6 nm ($t = 15$ min), sugerindo perda de estabilidade durante a reação ocasionada pelo aumento da quantidade de HDL.



Figura 11 – Amostra retirada aos 10 min durante experimento utilizando 3 pcm de Perkalite F100S.

O estudo foi continuado com um novo lote de Triton® X-405. Um novo ensaio foi realizado utilizando-se 1 pcm de outro tipo de HDL, o Perkalite A100, para analisar a influência do tipo de HDL na preparação das miniemulsões. Após a etapa de homogeneização, o sistema apresentou gotas com D_g igual a 3,6 μm , tamanho incompatível com a polimerização em miniemulsão. O PDI ficou próximo de 1 e o relatório de qualidade da análise apontou que a amostra estava muito polidispersa e continha grandes agregados e/ou partículas. Tentou-se então repetir o ensaio no qual foi utilizado 1 pcm Perkalite F100S, usando-se Triton do novo frasco adquirido, para verificar se o ensaio seria reproduzível. Novamente não foi possível obter gotas com tamanho adequado e o D_g

das miniemulsões foi igual 2,3 μm . Uma análise do teor de sólidos de ambos os lotes de Triton, obtido por gravimetria, indicou que os dois surfactantes tinham o mesmo teor de sólidos conforme indicado pelo fabricante (70%).

A quantidade de Triton foi aumentada para 15 e 19 pcm e as miniemulsões contendo 1 pcm de Perkalite F100S apresentaram D_g igual a 1,0 μm ($\text{PDI} = 0,308$) e 527,1 nm ($\text{PDI} = 0,523$) respectivamente. No segundo ensaio, as miniemulsões obtidas foram bimodais, mas apresentaram o maior pico em diâmetros próximos a 1,0 μm . O aumento da quantidade de Triton reduziu o tamanho médio de gotas e possibilitou o surgimento de gotas menores, mas mesmo assim não foi possível obter miniemulsões monoméricas propícias para serem polimerizadas.

Os resultados obtidos sugerem que, nos primeiros ensaios nos quais miniemulsões polimerizáveis foram obtidas, o sistema se encontrava criticamente estabilizado e, por isso, não houve reprodutibilidade dos experimentos. Miniemulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e por isso suas características são dependentes da maneira como são preparados.

O SDS em uma concentração igual 2 pcm também foi utilizado para tentar estabilizar miniemulsões contendo 1 pcm de Perkalite F100S, mas não foi possível obter gotas com D_g adequado. A PSD da miniemulsão foi bimodal (Figura 12) com o maior pico em diâmetros entre 1 e 10 μm , faixa de tamanhos inadequada para que ocorra a nucleação das gotas. O PDI da miniemulsão preparada foi bastante alto (próximo de 1) e o resultado das análises de DLS não obedeceram os critérios de qualidade de análise do equipamento utilizado, conforme mostrado no relatório de qualidade da medida .

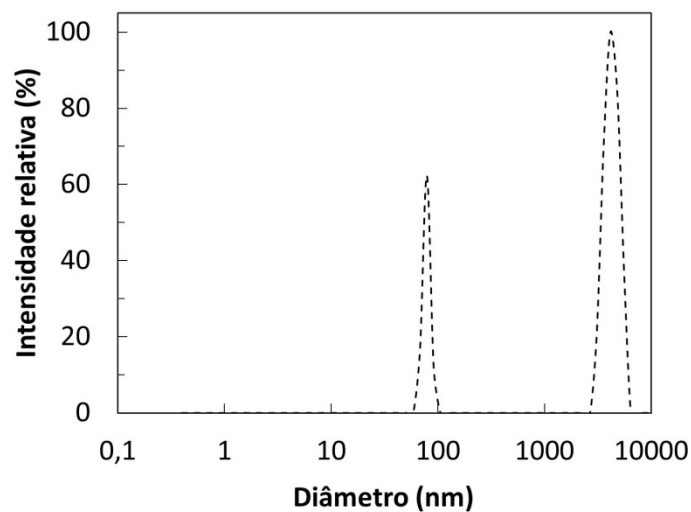


Figura 12 – PSD da miniemulsão estabilizada com 2 pcm de SDS, contendo 1 pcm de Perkalite F100S.

O Triton e o SDS foram então combinados na tentativa de se obter miniemulsões polimerizáveis e que fossem reproduzíveis. Foram utilizados 9,4 pcm do surfactante não iônico e 1 pcm do surfactante iônico. Embora a PSD da miniemulsão tenha sido bimodal (Figura 13), os ensaios foram reproduzíveis.

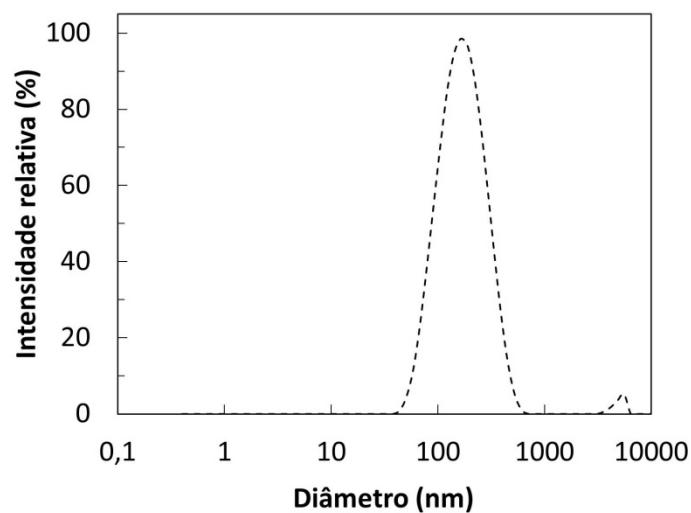


Figura 13 – PSD da miniemulsão estabilizada com 9,4 pcm de Triton e 1 pcm de SDS, contendo 1 pcm de Perkalite F100S.

Miniemulsões com Dg adequados possibilitariam a nucleação das gotas como é característico da técnica de polimerização em miniemulsão. Com a presença de um segundo pico acima de 1 μm , as polimerizações realizadas com um iniciador solúvel em água poderiam ser um misto de polimerização em miniemulsão e polimerização em emulsão convencional, pois as gotas grandes serviriam de reservatório de monômero para as gotas menores, nas quais há uma maior probabilidade para que a nucleação ocorra. Se as reações fossem iniciadas com um iniciador solúvel na fase oleosa, as gotas maiores poderiam ser polimerizadas, como em um processo de polimerização em suspensão, o que provocaria instabilidade no látex produzido por causa do elevado tamanho das partículas.

Mesmo não sendo possível obter miniemulsões monomodais, com gotas exclusivamente na faixa de 50 a 500 nm, deu-se continuidade ao trabalho usando o sistema misto de surfactantes Triton/SDS na razão 9,41, que foi a que melhor conseguiu estabilizar as miniemulsões dentre as alternativas analisadas.

4.2. Síntese dos nanocompósitos de P(BA-co-MMA)/HDL

4.2.1. Influência do HDL na preparação das miniemulsões

As PSDs das miniemulsões e dos látices preparados durante os experimentos que constam na Tabela 2 são apresentadas na Figura 14, e os principais parâmetros provenientes das análises de DLS estão contidos na Tabela 3. Todas as miniemulsões apresentaram distribuições bastante largas ($\text{PDI} > 0,1$). As PSDs dos experimentos NTSPF1, NTSPA1 e NTSPM1 foram bimodais, apresentando um pico em diâmetros maiores do que 1 μm , o qual foi atribuído ao surgimento de grandes gotas causado pela presença do HDL como foi concluído anteriormente.

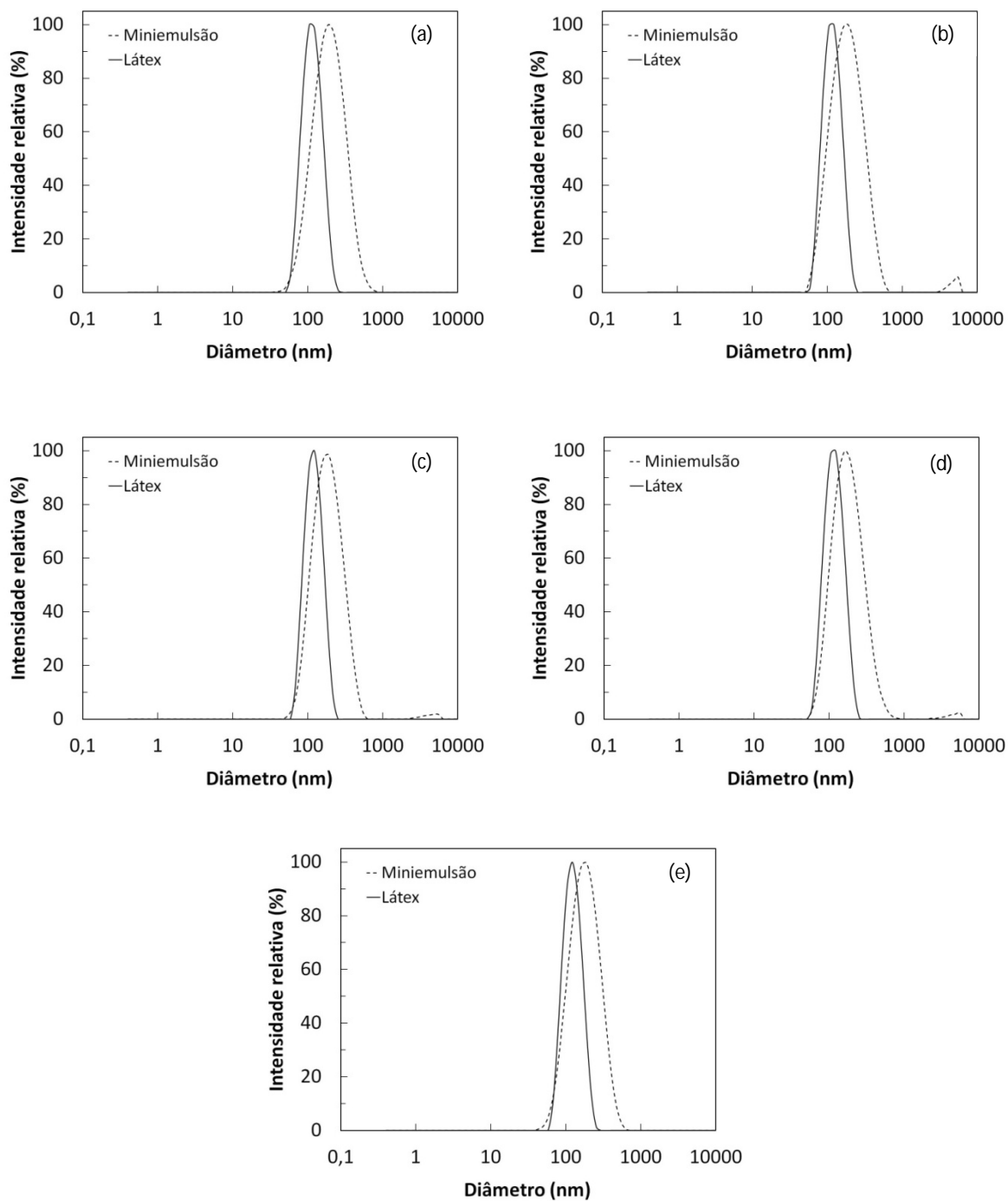


Figura 14 – PSDs das miniemulsões e látices produzidos nos experimentos: (a) NTSPB0, (b) NTSPF1, (c) NTSPA1, (d) NTSPM1, (e) NTSZA1.

Tabela 3 - Comparação das miniemulsões e dos látices.

Corrida	Após o preparo				6 horas após o preparo			
	Dg	Desv.	PDI	Desv.	Dg	Desv.	PDI	Desv.
NTSPB0	170,1	3,0	0,176	0,032	176,2	1,4	0,081	0,021
NTSPF1	169,0	3,7	0,219	0,021	167,6	15,5	0,181	0,024
NTSPA1	171,0	7,8	0,175	0,015	173,4	0,9	0,172	0,006
NTSPM1	164,4	1,2	0,170	0,058	162,3	5,5	0,172	0,018
NTSZA1	160,7	3,8	0,172	0,037	162,0	0,9	0,149	0,002

Desv. = desvio padrão das medidas realizadas

A PSD do ensaio NTSZA1, cujo HDL presente foi o mesmo que foi utilizado no experimento NTSPA1, o Perkallite A100, foi monomodal (Figura 14e). Nesse caso foram realizadas 5 análises de DLS e em nenhuma foi constatada a presença do segundo pico. O HDL utilizado nesses experimentos pode ter apresentado uma afinidade maior pelos monômeros utilizados, o que poderia explicar a ausência desse pico em um dos experimentos. Comparando-se a intensidade do segundo pico das PSDs das miniemulsões dos experimentos NTSPF1 (Figura 14b) e NTSPA1 (Figura 14c), pode-se perceber que no experimento NTSPF1, no qual o Perkallite F100S foi utilizado, o pico apresentou maior intensidade. Portanto, é possível que o Perkallite A100 tenha se delaminado mais e por isso tenha originado uma quantidade menor de gotas com diâmetro maiores.

Apesar de ter ocasionado o surgimento de grandes gotas nas miniemulsões, a presença do HDL não afetou o Dg de forma significativa. Esse comportamento não foi observado em outros trabalhos que utilizaram quantidades iguais ou superiores a 3 pcm de argilas catiônicas organicamente modificadas para produção de NCPs por polimerização em miniemulsão, nos quais o Dg foi influenciado pela presença do material inorgânico (MORAES ET AL., 2006; DIACONU ET AL., 2007; TONG E DENG, 2007; MIRZATAHERI ET AL. 2009). Portanto, a quantidade de HDL pode ter sido baixa para influenciar o Dg.

O Dg de todas as miniemulsões não sofreu alterações expressivas até 6 h após o preparo das mesmas (Tabela 3), indicando que o sistema estava bem estabilizado pela mistura de surfactantes e pelo coestabilizante utilizado. O PDI das miniemulsões contendo argila também não variou, indicando que as PSDs não sofreram alterações com o passar do tempo. Entretanto, o PDI da miniemulsão branca diminuiu bastante e alcançou um valor típico de distribuições monodispersas.

4.2.2. Influência do HDL na cinética das polimerizações

Os perfis de conversão das reações iniciadas com APS são mostrados na Figura 15. Uma hora após o início das polimerizações, todas as reações já haviam atingido mais de 90% de conversão. A presença do HDL Perkalite F100S não alterou a cinética da reação. Entretanto, quando o Perkalite A100 e o Perkalite AF50 foram utilizados, a presença do HDL interferiu na cinética das reações, que foram um pouco mais lentas na primeira hora de experimento, mas mesmo assim atingiram altas conversões no final como todas as demais (aproximadamente 98%).

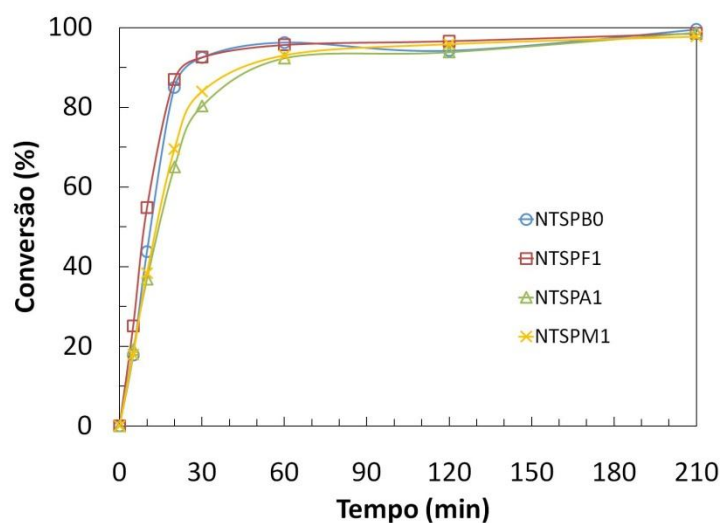


Figura 15 – Perfil de conversão das polimerizações iniciadas com APS.

Quando a quantidade de Perkalite A100 foi aumentada para 2 pcm (experimento NTSPA2), a inibição da reação tornou-se mais evidente como pode ser visto na Figura 16. O aumento da quantidade de HDL mais uma vez provocou a formação de bastante coágulo nos tubos nos quais as amostras eram coletadas e o experimento NTSPA2 não foi finalizado.

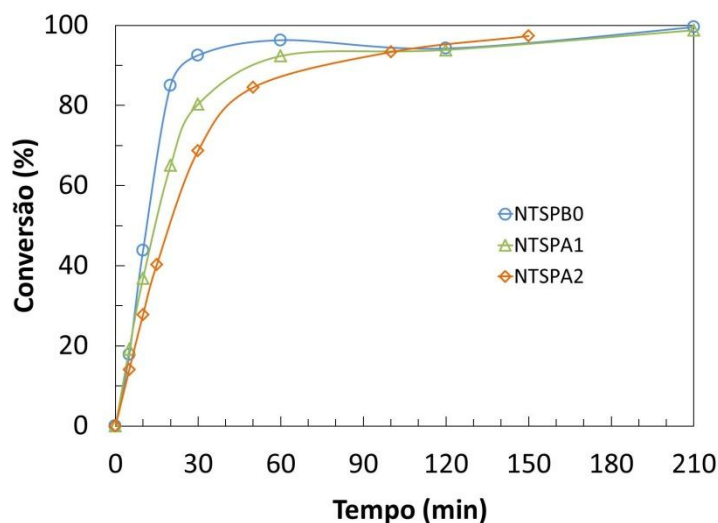


Figura 16 – Efeito da quantidade de HDL na cinética da reação iniciada com APS.

Diaconu et al. (2008) observaram que a presença de OMMT inibiu a polimerização do MMA e do BA no início das reações. Tong e Deng (2006) também relataram a inibição da polimerização da miniemulsão do estireno contendo 2 pcm de saponita organicamente modificada. Eles atribuíram esse fato à adsorção de radicais e oligômeros à superfície das lamelas de argila. Era de se esperar então que o HDL interferisse na cinética das reações iniciadas com APS porque os oligômeros formados após a iniciação contêm em o grupo sulfato (SO_4^-) na sua extremidade, que podem interagir com as lamelas de HDL carregadas positivamente (QIU; QU, 2006). Entretanto, a cinética do experimento NTSPF1 não foi influenciada, sugerindo que o ânion interlamelar pode ter tido alguma influência na cinética da reação. Essa influência pode ter sido direta, caso os ânions intercalados no Perkalite A100, que possuem duplas ligações, tenham se ligado ao polímero durante a polimerização; ou indireta, caso o HDL em questão tenha apresentado uma melhor

afinidade pelos monômeros e, dessa forma, tenha se incorporado relativamente melhor à fase orgânica, interferindo assim nas reações. Entretanto, para afirmar com certeza o que aconteceu, essa questão ainda precisa ser mais bem investigada. A cinética da reação iniciada com AIBN não foi avaliada, apenas a conversão final foi calculada e seu valor foi de 96%.

O Dp sofreu uma queda acentuada no início das reações iniciadas com APS e depois permaneceu constante (Figura 17). Esse comportamento também foi constatado por Moraes (2007) em alguns experimentos e foi atribuído à diluição das amostras para análise de DLS, realizada apenas com água deionizada, que pode ter causado a coalescência das gotas. Quando a diluição foi feita com água saturada em monômero e surfactante, Moraes (2007) não notou esse fato.

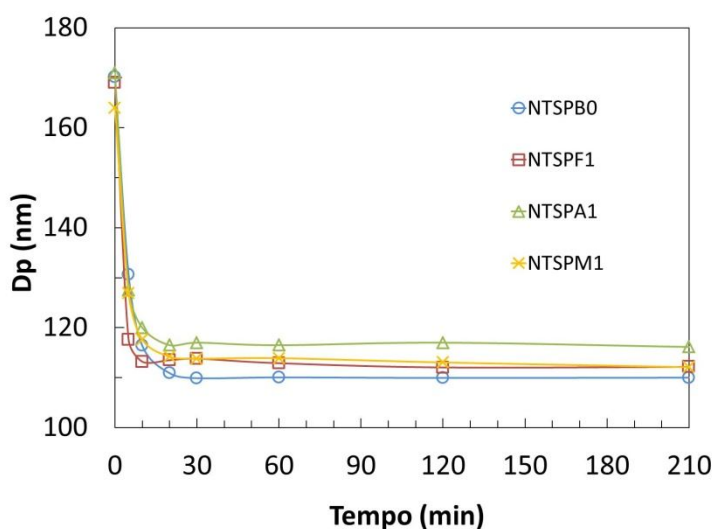


Figura 17 – Evolução do Dp durante as reações iniciadas com APS.

Diaconu et al. (2007, 2008), que diluíram as amostras com água saturada em monômeros, observaram a diminuição de Dp ao longo da reação nas miniemulsões contendo argila modificada, comportamento que foi atribuído ao surgimento de novas partículas por outros mecanismos, além da nucleação das gotas. No presente trabalho, as diluições foram realizadas com água saturada em monômeros e a ausência de surfactante pode ter afetado as medidas. Quando alíquotas da miniemulsão foram injetadas nas cubetas contendo a água de diluição, notou-se que as amostras ficavam mais turvas do

que quando amostras de látex eram diluídas. Nesse último caso, o látex se dispersava rapidamente e o meio adquiria um aspecto levemente azulado. Além de possíveis problemas com a diluição de amostras de DLS, não se pode descartar o aparecimento de novas partículas, pois no experimento NTSPB0 a razão N_p/N_g foi de 3,2. Entretanto, na estimativa desse parâmetro, o D_g e o D_p são levados em conta e se houve problemas na obtenção desses valores, o parâmetro pode estar superestimado.

Assim como a presença do HDL não influenciou o D_g das miniemulsões, o material inorgânico não influenciou significativamente o tamanho final das partículas (Tabela 4).

Tabela 4 - D_p e PDI finais dos látices.

Corrida	Látex final			
	D_p	Desv.	PDI	Desv.
NTSPB0	110,0	1,4	0,061	0,020
NTSPF1	112,2	1,3	0,053	0,010
NTSPA1	116,2	0,2	0,049	0,006
NTSPM1	112,1	1,7	0,068	0,011
NTSZA1	118,4	0,6	0,062	0,016

Em todos os experimentos, os látices produzidos foram monomodais e monodispersos ($PDI < 0,1$) (Tabela 4), com PDIs bem menores do que as miniemulsões correspondentes (Tabela 3). Esse fato também foi observado por Chen et al. (2010) que sintetizaram látices acrílicos híbridos contendo etilcelulose.

4.2.3. Influência do HDL no pH do meio reacional e estabilidade dos látices

A presença do HDL tornou o pH das miniemulsões levemente básico. No início das reações nas quais o material inorgânico estava presente, o pH sofreu uma leve queda até atingir aproximadamente 7,5 e se manteve constante nesse valor até o final da reação, como mostrado na Figura 18:

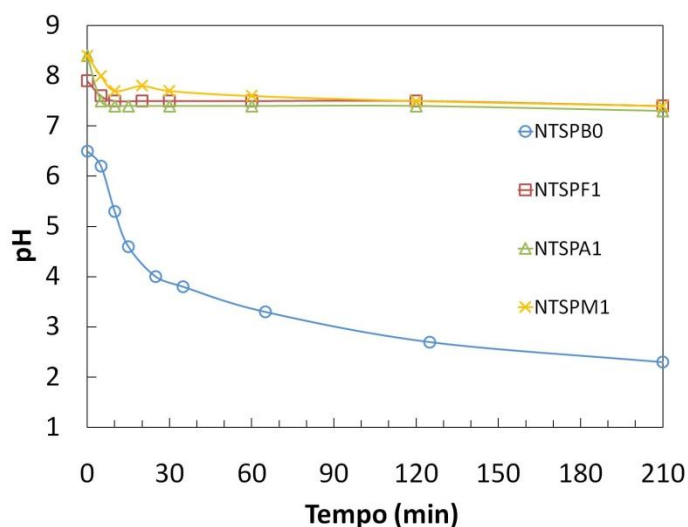


Figura 18 – Evolução do pH com o tempo.

No experimento NTSPB0, a miniemulsão preparada apresentou caráter levemente ácido e seu pH diminuiu com o tempo. Em meios alcalinos, neutros ou em soluções ácidas diluídas, os íons sulfato originados da decomposição do persulfato podem reagir com a água e formar a espécie HSO_4^- que produz íons H^+ , diminuindo assim o pH do meio (KOLTHOFF; MILLER, 1951; BREUER; JENKINS, 1963; SANTOS et al., 1996). Esses resultados sugerem então que as lamelas do HDL podem ter neutralizado os íons H^+ , impedindo a queda acentuada do pH (efeito tampão). Devido ao seu poder neutralizante, os MgAl-HDLs já são amplamente usados como aditivos no poli(cloreto de vinila) (PVC) para neutralizarem o HCl originado na desidrocloração desse material quando ele é exposto ao calor e à radiação UV (FORANO et al., 2006; LI; DUAN, 2006).

A estabilidade do látex foi avaliada por meio de ensaios de sedimentação em centrífuga convencional inspirado no trabalho de Sun et al. (2004). Como já foi mencionado, miniemulsões não sedimentam porque o movimento Browniano é maior do que os efeitos de gravidade sobre as gotas (ROSEN, 2004). Na figura abaixo são mostrados os tubos vazios após a centrifugação do látex branco (Figura 19a) e de um látex contendo HDL (Figura 19b).

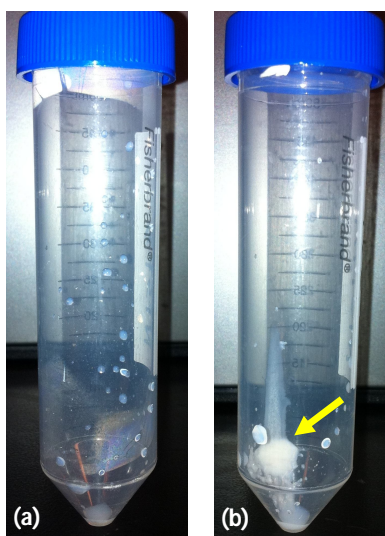


Figura 19 – Tubos vazios após centrifugação do látex branco (a) e de um látex nanocompósito (b).

Não houve deposição de sólidos no tubo contendo apenas o látex branco, no qual restaram apenas algumas gotas de látex. Em todos os látex nanocompósitos ocorreu sedimentação após centrifugação como indicado pela seta amarela na Figura 19b. A Tabela 5 apresenta a porcentagem de sólido seco retido nos tubos após a centrifugação. Embora alguns dados tenham apresentado desvio bastante alto, o que compromete uma análise quantitativa, não se pode negligenciar a desestabilização causada pela presença do HDL, cuja composição em relação a todos os componentes era de 0,30%.

Tabela 5 - Testes de sedimentação em centrífuga (30 min a 6600 rpm).

Corrida	Sólidos sedimentados	
	%	Desv.
NTSPB0	0,06	0,07
NTSPF1	1,11	0,90
NTSPA1	0,24	0,09
NTSPM1	0,18	0,16
NTSZA1	0,18	0,16

Nos experimentos nos quais foram sintetizados nanocompósitos, cujas reações foram iniciadas com APS, notou-se a formação de coágulos visíveis a olho nu dentro dos tubos nos quais as amostras foram coletadas. A desestabilização pode ter sido causada pela presença das partículas inorgânicas que não estavam bem esfoliadas ou pela falta de afinidade entre o HDL e o polímero.

4.2.4. Morfologia dos nanocompósitos

Os padrões de DRX dos HDLs utilizados nesse trabalho são mostrados na Figura 20. O Pekalite F100S possui um espaçamento basal calculado pela lei de Bragg de 2,96 nm consistente com o arranjo de moléculas de surfactante na forma de monocamada entre as lamelas (COIAI et al., 2010); o Pekalite A100 possui um espaçamento de 2,41 nm, e o Perkalite AF50 um espaçamento de 2,71 nm. Como este último é modificado organicamente com ambas as espécies intercaladas nos outros HDLs, seu espaço interlamelar é intermediário.

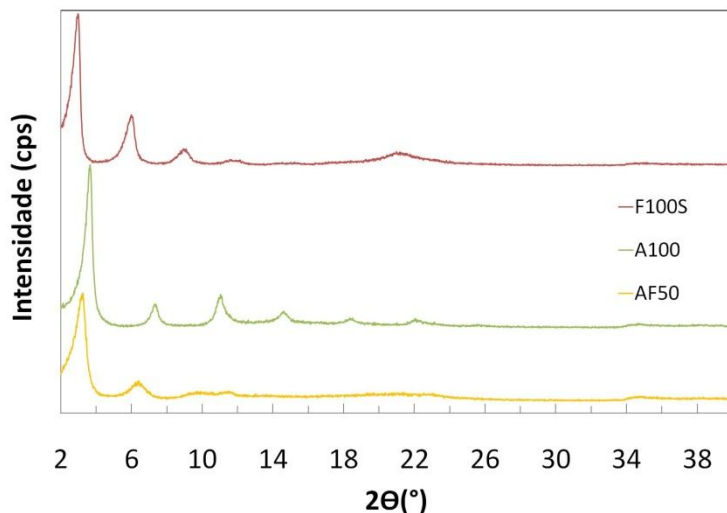


Figura 20 – Difratomogramas dos HDLs utilizados.

A Figura 21 apresenta os difratogramas dos filmes produzidos a partir dos látices sintetizados. Em nenhum deles o pico característico dos HDLs pode ser visto. A ausência desse pico sugere a esfoliação do material inorgânico na matriz polimérica, entretanto é necessária a utilização de técnicas complementares para melhor avaliar a morfologia dos nanocompósitos.

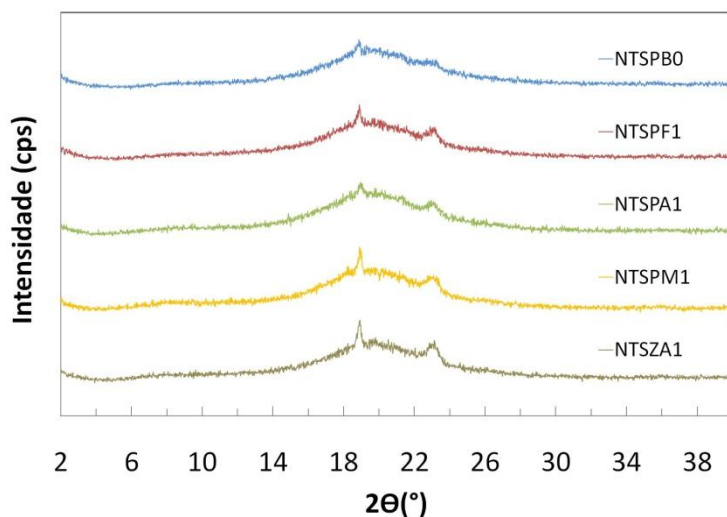


Figura 21 – Difratomogramas dos nanocompósitos produzidos.

As Figuras 22 e 23 apresentam as micrografias do látex NTSPF1 obtidas por MET. Poucas partículas de látex podem ser vistas. Na Figura 22, podemos ver a presença de HDL dentro de uma grande partícula indicada pela seta amarela, além de outras partículas de látex menores nas quais o HDL não está presente. Na Figura 23, apesar de não ser possível visualizar partículas esféricas de látex, podemos ver uma região com boa dispersão do material inorgânico, entretanto com a magnificação utilizada, não é possível dizer se as lamelas estavam realmente esfoliadas. Na Figura 24, pode-se perceber a presença de agregados.

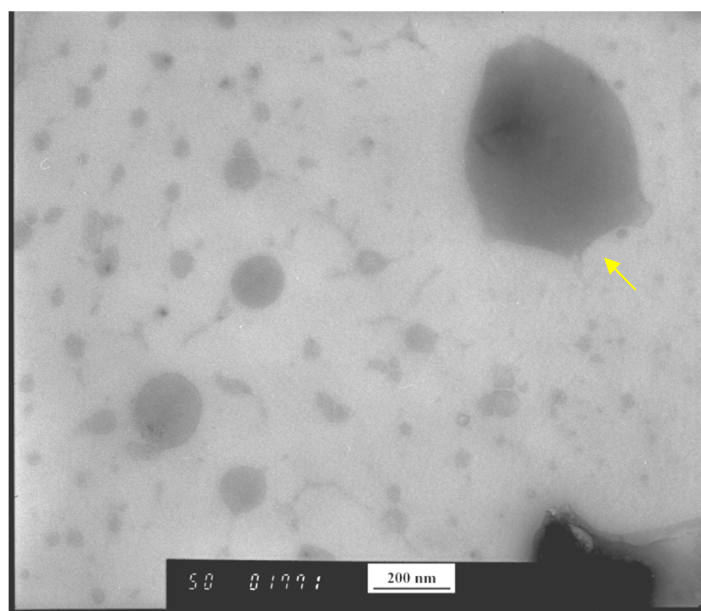


Figura 22 – Micrografia do látex NTSPF1.

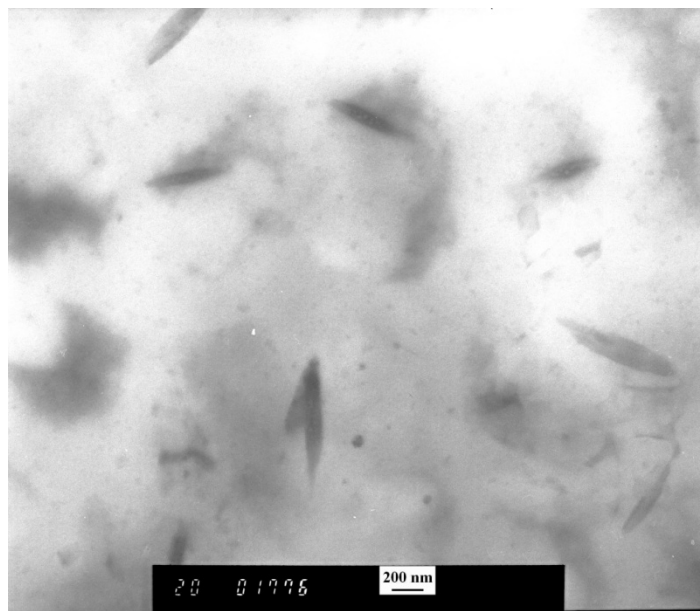


Figura 23 – Micrografia do látex NTSPF1.

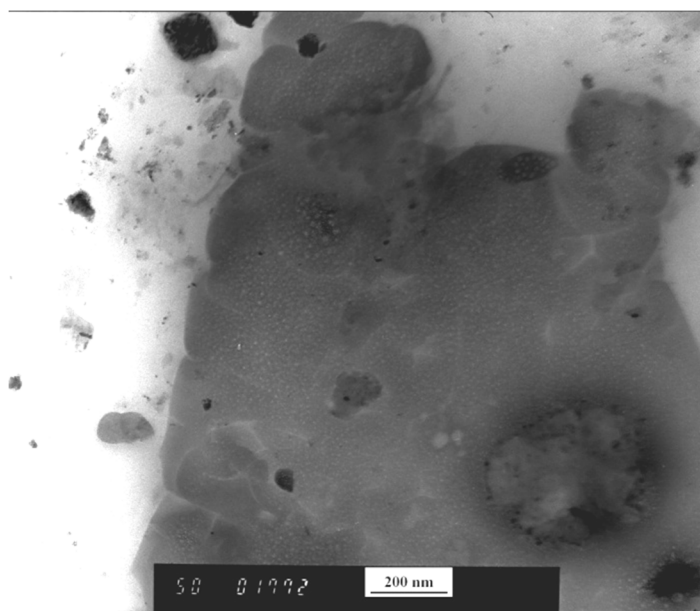


Figura 24 – Micrografia do látex NTSPF1.

A Figura 25 apresenta a imagem MET do látex NTSPA1. Poucas partículas esféricas de látex podem ser vistas. Não foram encontrados agregados nessas imagens, embora nos testes de estabilidade esse látex também tenha apresentado sedimentação de partículas após a centrifugação.

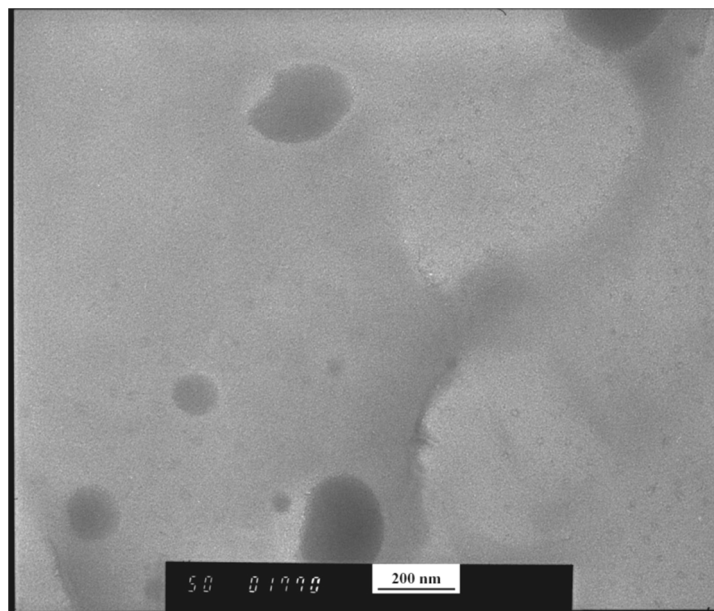


Figura 25 – Micrografia do látex NTSPA1.

As imagens MET do látex NTSPM1 são mostradas nas Figuras 26 a 28. Não foi possível observar partículas esféricas de látex nas Figuras 26 e 28. Na Figura 28 podem ser vistas algumas partículas de látex bastante claras.

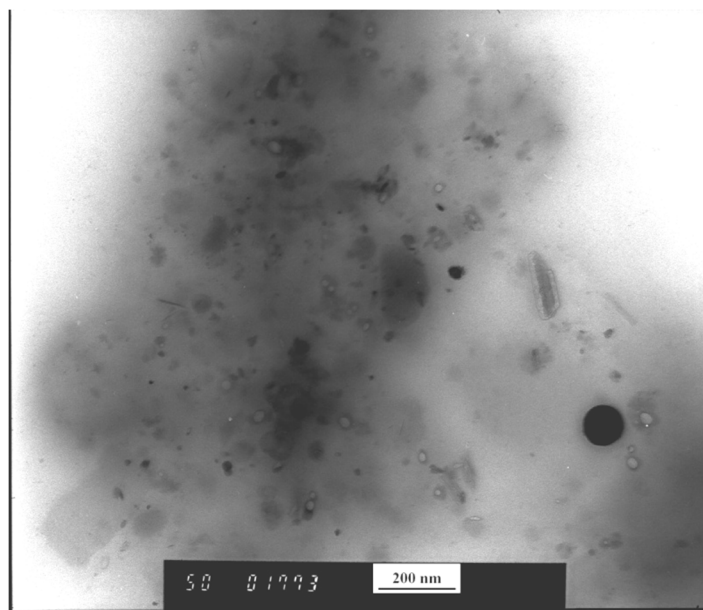


Figura 26 – Micrografia do látex NTSPM1.

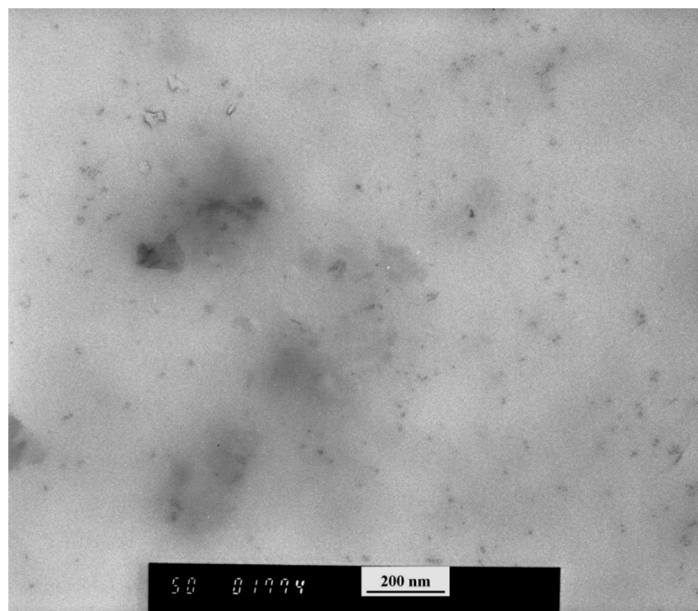


Figura 27 – Micrografia do látex NTSPM1.

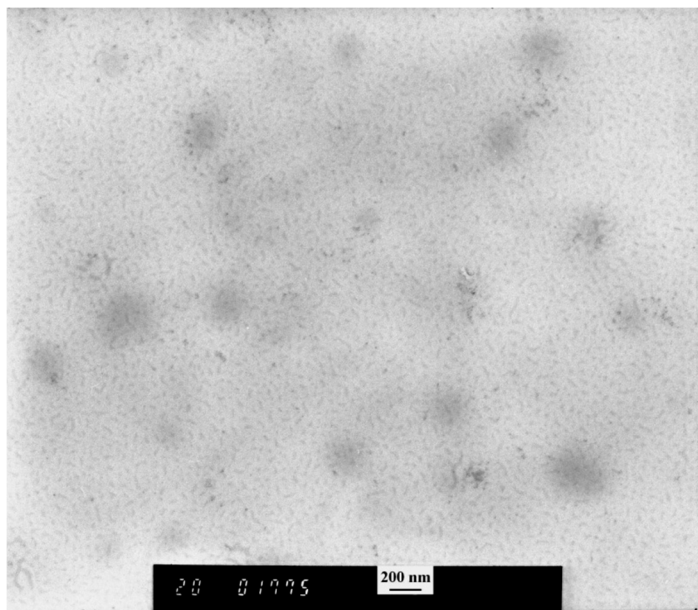


Figura 28 – Micrografia do látex NTSPM1.

As imagens MET do látex NTSZA1 são apresentadas nas Figuras 29 e 30. É possível perceber a presença de grandes agregados e de partículas esféricas de látex sem HDL (Figura 30).

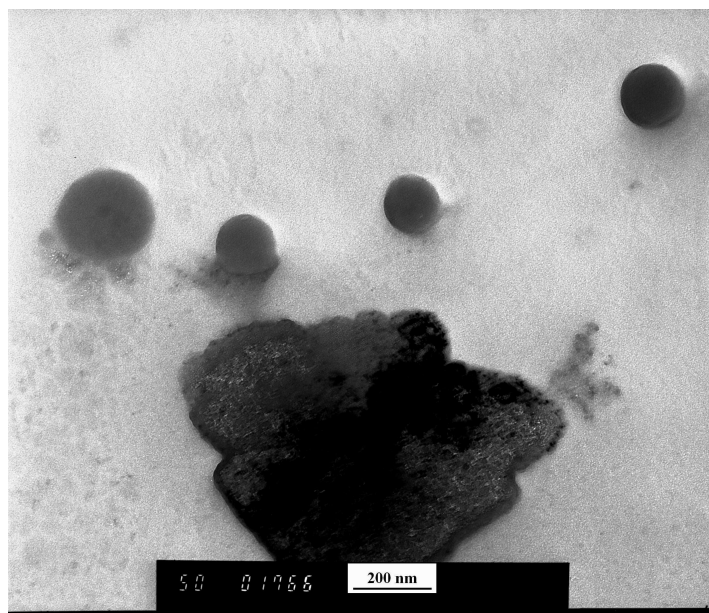


Figura 29 – Micrografias do látex NTSZA1

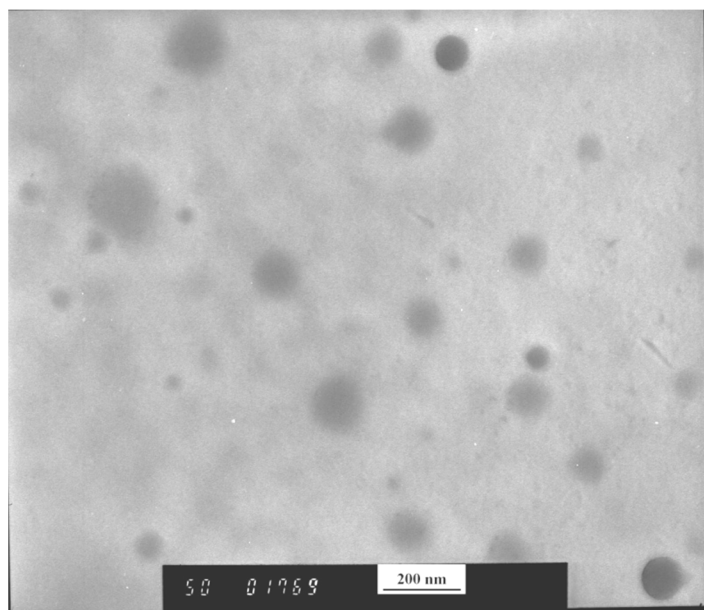


Figura 30 – Micrografias do látex NTSZA1

4.2.5. Propriedades térmicas dos nanocompósitos

A T_g dos materiais sintetizados foi obtida por DSC. As curvas fornecidas pelas análises são mostradas na Figura 31, e os valores de T_g , calculados pela variação da linha base dessas curvas, são apresentados na Tabela 6.

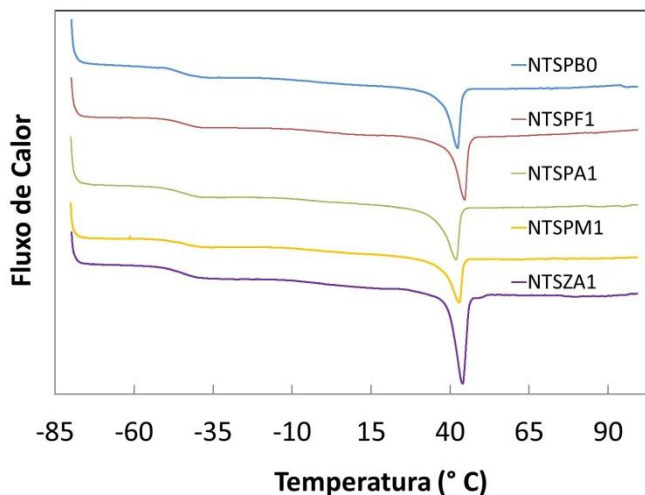


Figura 31 – Curvas DSC dos nanocompósitos sintetizados.

A presença dos HDLs não interferiu na T_g dos materiais, que ficou em torno de -44°C , valor relativamente próximo à T_g do poli(acrilato de n-butila) que é de -54°C (BRANDRUP, 2005). Alguns trabalhos na literatura que produziram NCPs contendo HDLs (HDL-NCPs) por polimerização em massa também não observaram alterações na T_g dos materiais híbridos (MANZI-NSHUTI et al., 2009; NOGUEIRA et al. 2011). Entretanto, Wang et al. (2006) relataram o aumento da T_g de HDL-NCPs preparados *in situ* em função da quantidade de MgAl-HDL presente no material. Esse fato foi atribuído à boa dispersão do HDL e à forte ligação química entre as lamelas esfoliadas e a matriz devido à polimerização do ânion interlamelar, causando a imobilidade das cadeias poliméricas na interface polímero/argila. Por meio das imagens de MET dos látices sintetizados não ficou constatada uma forte interação entre o HDL e as partículas poliméricas, o que pode explicar o fato da T_g não ter sido alterada no presente trabalho. Também não foi notada

nenhuma influência dos HDLs na temperatura de fusão dos materiais, que ficou em torno de 42° C.

Tabela 6 - T_g e T_{fusão} dos nanocompósitos sintetizados

Amostra	T _g (° C)	T _{fusão} (° C)
NTSPB0	-44	42
NTSPF1	-44	45
NTSPA1	-46	42
NTSPM1	-43	41
NTSZA1	-44	44

Os nanocompósitos foram mais estáveis termicamente do que o polímero como pode ser observado nas curvas TG dos materiais (Figura 32). A temperatura na qual ocorreu 10% de perda de massa (T_{d-10}) foi no mínimo 14° C mais elevada nos materiais nanocompósitos em comparação com o polímero puro (Tabela 7). Quando o critério de estabilidade térmica foi a temperatura na qual ocorreu 50% de perda de massa (T_{d-50}), os nanocompósitos foram apenas um pouco mais estáveis do que o polímero e apresentaram uma T_{d-50} em média 9° C maior.

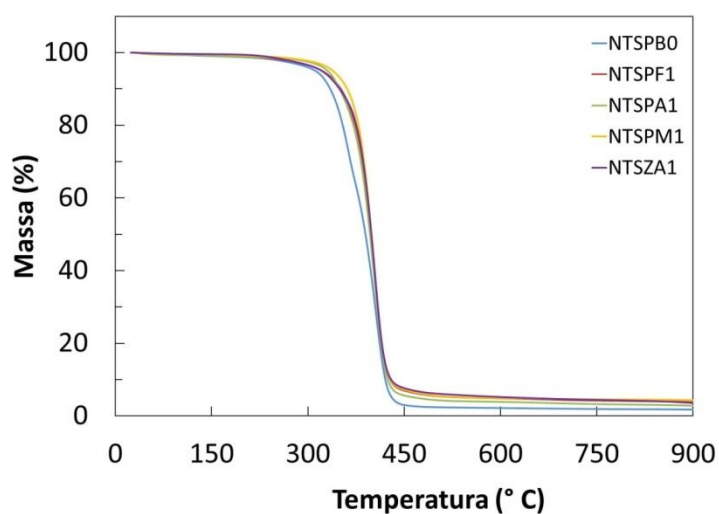


Figura 32 – Curvas TG dos nanocompósitos sintetizados.

O aumento da resistência térmica em NCPs é atribuído ao impedimento da difusão dos gases oriundo da decomposição térmica dos produtos quando o HDL está bem disperso na matriz e age como uma barreira (WANG et al., 2006). As imagens MET dos látices revelaram a presença de agregados nos materiais e não ficou constatada a esfoliação do material inorgânico. Entretanto, durante a formação de filmes, a argila mesmo não estando completamente esfoliada, pode ter sido dispersa na matriz polimérica em escala nanométrica, o que pode ter causado esse aumento na temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos em relação ao polímero.

Tabela 7 - Temperaturas de degradação térmica dos nanocompósitos

Amostra	T _{d10} (° C)	T _{d50} (° C)
NTSPB0	335	390
NTSPF1	351	399
NTSPA1	349	396
NTSPM1	361	399

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanocompósitos de P(BA-co-MMA) e HDLs organicamente modificados foram sintetizados por meio da polimerização em emulsão. As miniemulsões foram estabilizadas com Triton e SDS, que separadamente não foram eficientes para estabilizar o sistema. O surfactante CTAB também foi testado, e apesar de estabilizar as miniemulsões sem o material inorgânico, não conseguiu estabilizar as miniemulsões contendo HDL. As PSDs da maioria das miniemulsões que continham HDL foram bimodais e apresentaram um pico em diâmetros superiores a 1 μm , originado pela presença do material inorgânico. A presença do material inorgânico não influenciou o D_g e o D_p , que foram semelhantes ao da miniemulsão e do látex preparados sem adição de HDL. Percebeu-se que a cinética da reação foi influenciada por alguns tipos de HDL que diferiam entre si pelo ânion intercalado. A adição do material inorgânico também causou a formação de uma pequena quantidade de coágulos, que sedimentaram após a centrifugação dos látices. A DRX dos nanocompósitos sugeriu a esfoliação do material inorgânico, mas através das imagens de MET não foi encontrar lamelas esfoliadas. As imagens MET revelaram também a presença de agregados nos látices, evidenciando a desestabilização causada pela presença do material inorgânico. O HDL não alterou a T_g nem a $T_{\text{fusão}}$ dos nanocompósitos, que apresentaram maior estabilidade térmica.

A utilização de HDLs para obtenção de NCPs *in situ* por meio de técnicas de polimerização em meios dispersos é um assunto desafiador que ainda necessita ser bastante investigado. No presente trabalho, foi possível obter NCPs contendo 1 pcm de HDL por meio da polimerização em miniemulsão, mas para que essa técnica possa ser utilizada de forma efetiva para a produção de NCPs, alguns obstáculos que surgiram ao longo do presente trabalho precisam ser melhor entendidos para serem contornados. Nesse contexto, trabalhos futuros devem ser direcionados à síntese de HDLs que apresentem uma boa afinidade por monômeros e se delaminem na fase orgânica estudada. Esses HDLs poderiam ser sintetizados e usados na forma de suspensão (após a

síntese) e também na forma de pó (após serem isolados) para que as propriedades de ambos os NCPs fossem comparadas. Esforços também devem ser direcionados para encontrar surfactantes que melhor estabilizem as miniemulsões contendo HDLs para que látices contendo uma carga maior desse material inorgânico possam ser sintetizados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, C.D.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Elucidation of the Miniemulsion Stabilization Mechanism and Polymerization Kinetics. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 90, p. 3987–3993, 2003.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 689-757, 2002.

ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 1283-1346, 2002.

BECHER, P. Emulsions: theory and practice. Oxford University Press Inc.: New York, 3rd ed, 2001.

BERNE, B. J.; PECORA, R. Dynamic light scattering. New York: John Wiley & Sons, p. 53–90, 1976.

BON, S. A. F.; COLVER, P. J. Pickering Miniemulsion Polymerization Using Laponite Clay as a Stabilizer. *Langmuir*, v. 23, p. 8316-8322, 2007.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A.; ABE, A.; BLOCH, D.R. Polymer Handbook, 4 ed. Wiley: New York, 2005.

BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F. Layered Double Hydroxides (HDLs). In: *Handbook of Layered Materials*, AUERBACH, S. M; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds). Marcel Dekker Inc.: New York, 2004.

BRADLEY, M.; GRIESER, F. Emulsion Polymerization Synthesis of Cationic Polymer Latex in an Ultrasonic Field. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 251, p. 78–84, 2002.

BREUER, M. M.; JENKINS, A. D. Non-buffer method for the kinetic study of pH-sensitive reactions: decomposition of potassium persulfate. *Trans. Faraday Soc.*, v. 59, p. 1310-1314, 1963.

CARVALHO, A. S. Ácido abiético e (+)-esclareólideo como matérias-primas na preparação de um intermediário-chave e síntese de diterpenos labdânico com atividade biológica. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2007.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON, S. A. F. Pickering Stabilized Miniemulsion Polymerization: Preparation of Clay Armored Latexes. *Macromolecules*, v. 38, p. 7887 – 7889, 2005.

CHEN, W.; FENG, L.; QU, B. *In situ* synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties. *Solid State Commun.*, v. 130, p. 259–263, 2004.

CHEN, W.; QU, B. Enhanced thermal and mechanical properties of poly(methyl acrylate)/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites formed by *in situ* polymerization. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 90, p. 162-166, 2005.

CHEN, R.; CHU, F.; GAUTHIER, C.; CHAZEAU, L.; CHADUC, I.; BOURGEAT-LAMI, E.; LANSALOT, M. New Ethyl Cellulose/Acrylic Hybrid Latexes and Coatings via Miniemulsion Polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 48, p. 2329–2339, 2010 .

CHERN, C-S.; LIOU, Y-C. Effects of mixed surfactants on the styrene miniemulsion polymerized in the presence of an alkyl methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 199, p. 2051-2061, 1998.

COIAI, S.; SCATTO, M.; CONZATTI, L.; AZZURRI, F.; ANDREOTTI, L.; SALMINI, E.; STAGNARO, P.; ZANOLIN, A.; CICOGNA, F.; PASSAGLIA, E. Optimization of organo-layered double hydroxide dispersion in LDPE-based nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.*, 2010.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Quím. Nova.*, v. 21, p. 300-311, 1998.

DE ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification. In: RIVES, V. (Ed.) *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers Inc.: New York, 2001.

DIACONU, G.; ASUA, J. M.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. High-Solids Content Waterborne Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromol. Symp.*, v. 259, p. 305 – 317, 2007.

DIACONU, G.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. High Solids Content Waterborne Acrylic/Montmorillonite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization. *Macromol. React. Eng.*, v. 2, p. 80 – 89, 2008.

DIACONU, G.; MICUSIK, M.; BONNEFOND, A.; LEIZA, J. R. Macroinitiator and Macromonomer Modified Montmorillonite for the Synthesis of Acrylic/MMT Nanocomposite Latexes. *Macromolecules*, v. 42, p. 3316 – 3325, 2009.

DING, P.; QU, B. Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite via emulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 291, p. 13–18, 2005.

DING, P.; QU, B. Synthesis and Characterization of Polystyrene/Layered Double-Hydroxide Nanocomposites via *In Situ* Emulsion and Suspension Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 101, p. 3758–3766, 2006.

DO AMARAL, M.; ASUA, J. M. Synthesis of Large, High-Solid-Content Latexes by Miniemulsion Polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 42, p. 4222–4227, 2004.

DURAND, A.; MARIE, E. Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 150, p. 90 –105, 2009.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. Miniemulsions: Overview of Research and Applications. *JCT Research*, v. 1, p. 20-31, 2004.

EL-JABY, U.; MCKENNA, T. F. L.; CUNNINGHAM, M. F. Miniemulsification: An Analysis of the Use of Rotor Stators as Emulsification Devices. *Macromol. Symp.*, v. 259, p. 1–9, 2007.

ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Quim. Nova*, v. 27, p. 798-806, 2004.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*, DUAN, X.; EVANS, D. G. (Eds). Springer-Verlag Berlin / Heidelberg, v. 119, p. 1-87, 2006.

FAUCHEU, J.; GAUTHIER, C.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J-Y.; MELLON, V.; BOURGEAT-LAMI, E. Miniemulsion polymerization for synthesis of structured clay/polymer nanocomposites: Short review and recent advances. *Polymer*, v. 51, p. 6–17, 2010.

FIEBACH, K.; GRIMM, D. Resins, Natural. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa, 2000.

FONSECA, G. E.; MCKENNA, T. F.; DUBÉ, M.A. Influence of Particle Nucleation in Pressure Sensitive Adhesive Properties: Miniemulsion versus Emulsion Polymerization. *Macromol. Symp.*, v. 271, p. 83-93, 2008.

FONSECA, G. E. Design of Pressure-Sensitive adhesives using miniemulsion polymerization. Tese de Doutorado. Universidade de Ottawa, Ottawa, 2010a.

FONSECA, G. E.; MCKENNA, T. F. L.; DUBE, M. A. Miniemulsion vs. conventional emulsion polymerization for pressure-sensitive adhesives production. *Chem. Eng. Sci.*, v. 65, p. 2797–2810, 2010b.

FONSECA, G. E.; MCKENNA, T. F. L., DUBE, M. A. Preparation of Stable Miniemulsions of Poly(2-ethyl hexyl acrylate-co-vinyl acetate). *Macromol. Symp.*, v. 289, p. 72–85, 2010c.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Layered Double Hydroxides. In: *Handbook of Clay Science*, BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G. (Eds). Elsevier Ltd, v. 1, p. 1021 - 1095, 2006.

GORDIJO, C. R.; CONSTANTINO, V. R. L.; SILVA, D. O. Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in N,N-dimethylformamide–ethanol solvent mixture. *J. Solid State Chem.*, v. 180, p. 1967–1976, 2007.

GURSKY, J. A.; BLOUGH, S. D.; LUNA, C.; GOMEZ, C.; LUEVANO, A. N.; GARDNER, E. A. Particle Particle Interactions between Layered Double Hydroxide Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 8376-8377, 2006.

HE, J.; WEI, M.; LI, BO; KANG, Y.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of Layered Double Hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*, DUAN, X.; EVANS, D. G. (Eds). Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, v. 119, p. 89-119, 2006.

HERK, A.; GILBERT, B. Emulsion Polymerization. In: *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, HERK, A. (Ed). Blackwell Publishing Ltd: Oxford, p. 46 – 78, 2005.

HIBINO, T.; JONES, W. New approach to the delamination of layered double hydroxides. *J. Mater. Chem.*, v. 11, p. 1321–1323, 2001.

HU, J.; CHEN, M.; WU, L. Organic-Inorganic nanocomposites synthesized *via* miniemulsion polymerization. *Polym. Chem.*, v. 2, p. 760-772, 2011.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons: West Sussex, 2003.

JENG, J.; DAI, C-A.; CHIU, W-Y.; YOUNG, P-Y. Effect of cationic surfactant on homogenization and polymerization of methyl methacrylate miniemulsion modified by chitosan. *Polym. Int.*, v. 56, p. 746–753, 2007.

JOVANOVIĆ, R.; DUBÉ, M. A. Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesives: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 44, p. 1-51, 2004a.

JOVANOVIĆ, R.; DUBÉ, M.A. Butyl acrylate/vinyl acetate miniemulsion polymerization: A study on compartmentalization. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 205, p. 958-965, 2004b.

JOVANOVIĆ, R.; OUZINEB, K.; MCKENNA, T. F.; DUBÉ, M. A. Butyl acrylate/methyl methacrylate latexes: adhesive properties. *Macromol. Symp.*, v. 206, p. 43-56., 2004.

KERMABON-AVON, G.; BRESSY, C.; MARGAILLAN, A. Statistical design strategies to optimize properties in miniemulsion polymerization of methyl methacrylate. *Eur. Polym. J.*, v. 45, p. 1208–1216, 2009.

KOLTHOFF, I. M.; MILLER, I. K. The chemistry of persulfate: I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 3055–3059, 1951.

KOVANDA, F.; JINDOVÁ, E.; LANG, K.; KUBÁT, P.; SEDLÁKOVÁ, Z. Preparation of layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in HDL/poly(butyl methacrylate) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, v. 48, p. 260–270, 2010.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization. *Macromolecules*, v. 32, p. 2679-2683, 1999a

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. *Macromolecules*, v. 32, p. 5222-5228, 1999b.

LANDFESTER, K.; EISENBLÄTTER, J.; ROTHE, R. Preparation of Polymerizable Miniemulsions by Ultrasonication. *JCT Research*, v. 1, p. 65-68, 2004.

LEROUX, F.; BESSE, J-P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3507-3515, 2001.

LEROUX, F.; BESSE, J-P. Layered Double Hydroxides/Polymer Nanocomposites. In: *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. (Eds). Elsevier Ltd: London, v. 1, p. 459-495.

LI, F.; DUAN, X. Applications of Layered Double Hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*, DUAN, X.; EVANS, D. G. (Eds). Springer-Verlag: Berlin / Heidelberg, v. 119, p. 193-223, 2006.

LIN, C. T.; CHIU, W. Y.; LU, H. C.; MELIANA, Y.; CHERN, C. S. Miniemulsion Copolymerizations of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate in the Presence of Reactive Costabilizer. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 115, p. 2786 – 2793, 2010.

LÓPEZ, A.; CHEMTOB, A.; MILTON, J. L.; MANEA, M.; PAULIS, M.; BARANDIARAN, M. J.; THEISINGER, S.; LANDFESTER, K.; HERGETH, W. D.; UDAGAMA, R.; MCKENNA, T.; SIMAL, F.; ASUA, J. M. Miniemulsification of Monomer-Resin Hybrid Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 6289–6297, 2008.

JOVANOVIC, R.; DUBÉ, M. A. Butyl Acrylate/Vinyl Acetate Miniemulsion Polymerization: A Study on Compartmentalization. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 205, p. 958–965, 2004.

J. M. Miniemulsification of Monomer-Resin Hybrid Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 6289–6297, 2008.

LANDFESTER, K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 48, p. 4488 – 4507, 2009

MANZI-NSHUTI, C.; CHEN, D.; SU, S.; WILKIE, C. A. The effects of intralayer metal composition of layered double hydroxides on glass transition, dispersion, thermal and fire properties of their PMMA nanocomposites. *Thermochim. Acta*, v. 495, p. 63–71, 2009.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites via Emulsion Polymerization Using a Zwitterionic Surfactant. *Langmuir*, v. 20, p. 3424-3430, 2004.

MIRZATAHERI, M.; MAHDAVIAN, A. R.; ATAI, M. Nanocomposite particles with core-shell morphology IV: an efficient approach to the encapsulation of Cloisite 30B by poly (styrene-

co-butyl acrylate) and preparation of its nanocomposite latex via miniemulsion polymerization. *Colloid Polym Sci*, v. 287, p. 725 – 732, 2009.

MORAES, R. P.; SANTOS, A. M.; OLIVEIRA, P. C.; SOUZA, F. C. T.; DO AMARAL, M.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian Montmorillonite Nanocomposites, Synthesis of Hybrid Latexes via Miniemulsion Polymerization. *Macromol. Symp.*, v. 245 – 246, p. 106 – 115, 2006.

MORAES, R. P. Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R.; OLIVEIRA, P. C.; DA SILVA, M. L. C. P.; SANTOS, A. M. Influence of Granulometry and Organic Treatment of a Brazilian Montmorillonite on the Properties of Poly(styrene-co-n-butyl acrylate)/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Miniemulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 112, p. 1949 – 1958, 2009.

MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; PEREIRA, A. M. C.; DEMARQUETTE, N. R.; SANTOS, A. M. Influence of the Type of Quaternary Ammonium Salt Used in the Organic Treatment of Montmorillonite on the Properties of Poly(Styrene-co-Butyl Acrylate)/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by *In Situ* Miniemulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 119, p. 3658–3669, 2011.

NEGRETE-HERRERA, N.; PUTAUX, J.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Polymer/Laponite Composite Colloids through Emulsion Polymerization: Influence of the Clay Modification Level on Particle Morphology. *Macromolecules*, v. 39, p. 9177-9184, 2006.

O'LEARY, S.; O'HARE, D.; SEELEY, G. Delamination of layered double hydroxides in polar monomers: new LDH-acrylate nanocomposites. *Chem. Commun.*, p. 1506–1507, 2002.

OLIVEIRA, M. P. Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9). Tese de doutorado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

OUZINEB, K., GRAILLAT, C. AND MCKENNA, T. F., Study of compartmentalization in the polymerization of miniemulsions of styrene and butyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 91, P. 115-124, 2004.

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. *Chem. Eng. Sci.*, v. 61, p. 2994-3000, 2006.

PAUL, D. R.; ROBENSON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, v. 49, p. 3187–3204, 2008.

QIE, L.; DUBÉ, M. A. Manipulation of chain transfer agent and cross-linker concentration to modify latex micro-structure for pressure-sensitive adhesives. *Eur. Polym. J.*, v. 46, p. 1225-1236.

QIU, L.; QU, B. Preparation and characterization of surfactant-free polystyrene/layered double hydroxide exfoliated nanocomposite via soap-free emulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 301, p. 347–351, 2006.

ROSEN, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, 3rd ed, 2004.

SANTOS, A. M.; VINDEVOGHEL, PH.; GRAILLAT, C.; GUYOT, A.; GUILLOT, J. Study of the thermal decomposition of potassium persulfate by potentiometry and capillary electrophoresis. *J. Appl. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, v. 34, p. 1271-1281, 1996.

TAUER, K. Surface Chemistry in the Polymerization of Emulsion. In: *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, HOLMBERG, K. (Eds.). John Wiley & Sons: Chichester, New York, pp. 175-200, 2001.

TONNAER, H. New synthetic organoclays offer improved flame retardancy and gas barrier properties. *Plastics Additives & Compounding*, v. 11, p. 14-14, 2009.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, v. 175, p. 129–255, 2005.

SAMAKANDE, A.; SANDERSON, R. D.; HARTMANN, P. C. Encapsulated Clay Particles in Polystyrene by RAFT Mediated Miniemulsion Polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 46, p. 7114 – 7126, 2008.

SAMAKANDE, A.; SANDERSON, R. D.; HARTMANN, P. C. Rheological properties of RAFT-mediated poly(styrene-co-butyl acrylate)–clay nanocomposites [P(S-co-BA)-PCNs]: Emphasis on the effect of structural parameters on thermo-mechanical and melt flow behaviors. *Polymer*, v. 50, p. 42–49, 2009.

SIMMS, R. W.; CUNNINGHAM, M. F. Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Butyl Methacrylate in a Miniemulsion Stabilized with a Cationic Surfactant. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 44, p. 1628–1634, 2006.

SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion Polymerization. In: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. (Eds). John Wiley and Sons: Chichester, p. 699-722, 1997.

SUN, Q.; DENG, Y.; WANG, Z. L. Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization. *Macromol. Mater. Eng.*, v. 289, p. 288 – 295, 2004.

TADROS, T. F. Applied Surfactants: Principles and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2005.

TONG, Z.; DENG, Y. Synthesis of Water-Based Polystyrene Nanoclay Composite Suspension via Miniemulsion Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 2641 – 2645, 2006.

TONG, Z.; DENG, Y. Synthesis of polystyrene encapsulated nanosaponite composite latex via miniemulsion polymerization. *Polymer*, v. 48, p. 4337-4343, 2007.

TONG, Z.; DENG, Y. Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Organoclays. *Macromol. Mater. Eng.*, v. 293, p. 529 – 537, 2008.

ULTRACKI, L. A.; SEPEHR, M.; BOCCALERI, E. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). *Polym. Adv. Technol.*, v. 18, p. 1–37, 2007.

WANG, G-A.; WANG, C-C.; CHEN, C-Y. The disorderly exfoliated HDLs/PMMA nanocomposite synthesized by *in situ* bulk polymerization. *Polymer*, v. 46, p. 5065–5074, 2005.

WANG, G-A.; WANG, C-C.; CHEN, C-Y. The disorderly exfoliated HDLs/PMMA nanocomposite synthesized by *in situ* bulk polymerization: The effects of HDL-U on thermal and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 91, p. 2443-2450, 2006.

WANG, T.; COLVER, P. J.; BON, S. A. F.; KEDDIE, J. L. Soft polymer and nano-clay supracolloidal particles in adhesives: synergistic effects on mechanical properties. *Soft Matter*, v. 5, p. 3842–3849, 2009.

WEBSTER, A. J.; CATES, M. E. Stabilization of emulsions by trapped species. *Langmuir*, v. 14, pp. 2068-2079, 1998.

XU, Z. P.; STEVENSON, G.; LU, CQ.; LU, G. Q. M. Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 16923-16929, 2006.